



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par
Institut National Polytechnique de Toulouse
Discipline ou spécialité :
Dynamique des Fluides

Présentée et soutenue par :

Stéphanie VERAN-TISSOIRES

Le : lundi 4 juillet 2011

*Sur le phénomène de cristallisation discrète à la surface
ou à l'intérieur d'un milieu poreux*

JURY

Dag Kristian DYSTHE
Thomas METZGER
Noushine SHAHIDZADEH-BONN
Henri BERTIN
Manuel MARCOUX
Marc PRAT

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Président
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Ecole doctorale : MEGEP
Unité de recherche : Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)
Directeur(s) de Thèse :
Marc PRAT & Manuel MARCOUX

A Ginette.

REMERCIEMENTS

Premièrement, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse : Marc Prat et Manuel Marcoux. Leur complémentarité m'a permis d'apprendre énormément d'un point de vue expérimental et numérique. Par la transmission de leur savoir, leur disponibilité, leur implication et leurs encouragements, ils ont fait de ces années de thèse une expérience très enrichissante scientifiquement, mais aussi humainement. Je les remercie également pour m'avoir permis de faire de nombreuses présentations de mon travail un peu partout dans le monde et la très bonne ambiance de travail dans laquelle la thèse s'est déroulée.

Mes sincères remerciements vont à Dag Kristian Dysthe et Thomas Metzger, mes deux rapporteurs, pour le temps consacré à la lecture de ma thèse et pour leurs rapports détaillés. Je remercie également Noushine Shahidzadeh-Bonn et Henri Bertin pour avoir évalué mon travail de thèse, ainsi que pour leur remarques et commentaires lors de la soutenance.

Je souhaite aussi remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ma thèse : Sébastien Cazin pour son aide précieuse sur l'aspect optique des expériences ainsi que sur le traitement des images, Lionel Le Fur et Rudy Soeparno les techniciens de GEMP pour la fabrication de nombreuses pièces utiles pour les expériences, Hervé Ayrolles, et les membres de l'atelier de conception mécanique. Je tiens à remercier les différents stagiaires dont j'ai eu le plaisir d'encadrer : Riadh Souissi et Yiming Gu pour leur travail expérimental sur les empilements de billes, ainsi que Fatima Bouali pour ses expériences de croissance d'efflorescences (encadrée par Manuel Marcoux). Un grand merci également à Paul Duru, pour le temps qu'il m'a consacré sur divers aspects expérimentaux, et Jérémie Viguié pour son travail sur la tomographie à rayons X des efflorescences. Je remercie aussi Faiza Hidri pour son travail complémentaire sur les empilements de billes (et pour les délicieuses pâtisseries tunisiennes en provenance directe de Tunis). Un merci tout particulier à mon mari, Benjamin, pour ses compétences informatiques qui ont servies au développement d'un logiciel de visualisation dédié aux transports dans les réseaux 2D.

J'aimerais remercier également l'équipe enseignante du département de Mécanique des Fluides de l'ENSEEIH où j'ai réalisé mon monitorat et mon ATER : Vladimir Bergez, Maryse André, l'ensemble des enseignants et en particulier Rachid Ababou et Gérald Debenest. Un grand merci aussi à Moïse Marchal, Bastien Caplain, Benjamin Lalanne et bien d'autres avec qui j'ai eu le plaisir d'encadrer des TD et des TP.

D'un point de vue plus personnel, je tiens à remercier Pierre Crausse qui m'a permis de faire mes premiers pas dans la recherche en me donnant l'opportunité d'effectuer un stage avec Michel Quintard. Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance à Michel, pour m'avoir formée et initiée au travail de recherche au cours des deux stages effectués sous sa direction et de mon année de recherche au Japon, ainsi que pour sa disponibilité, les conseils et les astuces qu'il m'a donné au cours de la thèse. J'adresse aussi un grand merci à sa famille et à la "Quintard's team" (Yohan, Arnaud, Damien, Alexandre, Cyprien ...) pour toutes nos aventures souterraines, suivies du réconfort des succulents repas de Brigitte.

Je salue également mes amis et collègues de GEMP, en particulier les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui au fil des années ont contribué à une bonne ambiance de travail. Merci aux anciens : Yvan, Damien, le bureau 204 : Mehdi, Fabien et Ian, pour les pauses cafés, les soirées jeux et leur aide précieuse dans mes débuts dans le monde merveilleux du travail expérimental, David, Alexandre et Clément, notamment pour leur aide sur Sparskit, Hossein, Hamza, Antoine et Vincent. Un grand merci aux présents qui maintiennent cette bonne ambiance au laboratoire et en dehors : Florent (alias le Papi des Ardennes et ses "biloute"), Cyprien (sa droite et sa gauche, et ses théories originales), Yohann (sa bonne humeur et ses belles ...), Philippe (et son rire mémorable), Sophie, Haishan, Dom, Jérémie, Marion, Houssein, et Nicole qui vient nous voir de temps en temps depuis sa lointaine Germanie. Un merci tout particulier à Yohan, mon "coloc" de bureau, maintenant parti outre-manche en laissant un grand vide derrière lui, et à Arnaud, pour leur amitié et pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble durant ces trois années, ainsi que pour leur aide et soutien au cours de la thèse.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et ma belle-famille pour leur compréhension, leur soutien et leur amour. Je souhaite aussi remercier Emmanuelle, Christine, Vincent le Normand, Olivier, el Pablito, Seb et Cécé, Roro et les filles du TCMS pour leur amitié et leurs encouragements.

Finalement, je remercie mon mari pour m'avoir épaulé et soutenu tout au long de cette thèse, ainsi que pour sa patience dans les moments difficiles de la rédaction et pour son amour.

ABSTRACT

The evaporation of water with dissolved salt is a main source of degradation of porous media. As water evaporates, dissolved salts accumulate under the liquid-gas interface, possibly reaching crystallization. As crystals grow, stresses can be generated and may deteriorate pore walls.

In this context, our study focuses on NaCl transport and crystallization process which result from evaporation inside or at the surface of the porous medium. The link between vapour transport, brine flow, salt transport and crystallization, is studied with both experiments and numerical simulations (continuum models and pore network models).

A first work on saturated wicks shows how the growth of efflorescences affects the different transports occurring during evaporation. Efflorescences create a new porous medium which increases evaporation, and consequently salt transport through the wick, generating a "pumping effect".

The influences of evaporation rate distributions and porous medium properties on crystallization are also analysed. Results show that crystallization occurs in a discrete way over the surface of the saturated wicks, due to the porous medium disorder. In addition, it is found that efflorescences tend to grow preferentially in strong evaporating areas. For heterogeneous media, results show that crystallization occurs over the less permeable and the less porous medium.

A study of evaporation inside partially saturated wicks also indicates discrete crystallization at the front. Classic continuum models can not predict accurately the crystallization over this kind of heterogeneous interface. Pore network models are more suitable to simulate transports with these large scale heterogeneities. Results show that depending on the global evaporation rate at the front, crystallization never occurs, may occur with a certain probability or always occurs. The relation between fronts structures, evaporation rate distribution and transports in the liquid phase, is analysed in order to understand and predict crystallization localization. These crystallization spots are then identified and characterized.

Keywords : Evaporation, dissolved salts, cristallization, NaCl, wick, heterogeneity, drainage.

RÉSUMÉ

L'évaporation d'eau chargée en sels fait partie des processus de dégradation d'un milieu poreux. Lors de l'évaporation, les sels vont s'accumuler à l'interface liquide-gaz, pouvant aller jusqu'à la cristallisation. Lors de la cristallisation, des contraintes importantes sont exercées sur la matrice solide du milieu poreux, ce qui à terme peut la détériorer.

Les travaux présentés ici portent sur l'évaporation d'une solution de $NaCl$ en situation de mèche et se focalisent sur les phénomènes de transport jusqu'à la cristallisation. Nous avons analysé le lien entre le transport de la vapeur, l'écoulement induit dans la solution par l'évaporation, le transport de sel depuis le réservoir de solution saline vers l'interface, et la cristallisation. Plusieurs études expérimentales ont été réalisées pour différentes configurations de mèche. Par ailleurs, nous avons aussi mis en place divers modèles numériques (approche continue 1D et 2D, réseaux de pores 2D et 3D).

Une première étude sur une mèche saturée met en évidence l'influence de la cristallisation sur les différents transports. Les cristaux forment un nouveau milieu poreux, favorisant l'évaporation et générant un effet de pompage sur la solution saline.

Une deuxième étude sur des mèches saturées a permis d'analyser l'influence de l'évaporation et des propriétés du milieu poreux sur la localisation et le temps d'apparition de la cristallisation. Les expériences montrent une cristallisation discrète à la surface des mèches, se formant préférentiellement dans les zones où l'évaporation est la plus intense. Dans le cas des milieux hétérogènes, la localisation de la cristallisation dépend des propriétés des milieux poreux formant les mèches (porosité et perméabilité).

Finalement, la situation d'évaporation en milieu partiellement saturé est étudiée et montre aussi une cristallisation discrète. Nous avons constaté qu'une approche continue classique ne permet pas de prédire correctement la cristallisation en raison des hétérogénéités des fronts. Pour palier ce manque, des modèles de réseaux de pores ont été développés. Les résultats obtenus indiquent que pour une évaporation insuffisante, la cristallisation n'a jamais lieu à l'interface. Lorsque l'évaporation augmente, la proportion de fronts amenant à la cristallisation augmente. Lorsque l'évaporation devient suffisamment intense, la totalité des fronts atteignent la cristallisation. Les zones de cristallisation préférentielles le long des fronts sont identifiées et caractérisées.

Mots clés : Evaporation, sels dissous, cristallisation, $NaCl$, mèche, hétérogénéité, drainage capillaro-gravitaire.

TABLE DES MATIÈRES

	i
Remerciements	iii
Abstract	v
Résumé	vii
INTRODUCTION	1
I CONTEXTE DE L'ÉTUDE	5
1 DÉTÉRIORATION DES MILIEUX POREUX SOUS L'ACTION DES SELS	7
1.1 Contamination du milieu poreux	8
1.2 Transport des sels	11
1.2.1 Transport d'eau en milieu poreux	11
Sans changement de phase	11
Avec changement de phase	13
Facteurs influençant le déplacement de l'eau liquide	16
Facteurs influençant l'évaporation	20
Configuration étudiée	21
1.2.2 ... en présence de sels dissous	23
1.2.3 Méthode des réseaux de pores	27
1.3 Processus de dégradation liés à la présence de sels	29
1.3.1 A l'échelle macroscopique	29
1.3.2 A l'échelle microscopique	31
Cristallisation	31
Hydratation des cristaux	34
1.3.3 Autres mécanismes de détérioration des milieux	35
1.4 Objectifs de la thèse	36
II MILIEUX POREUX SATURÉS	41
2 CROISSANCE D'EFFLORESCENCES SUR MÈCHES SATURÉES	43
2.1 Etude expérimentale	44
2.1.1 Dispositif	45
2.1.2 Protocole expérimental et traitement des données	47
2.2 Etude numérique	48
2.3 Résultats et discussion	50
2.3.1 Evaporation dans le cas de l'eau pure	50
2.3.2 Influence de la cristallisation sur les différents transports et cinétique de croissance des efflorescences	51

	Période I de 0 à 15000/20000s (de (a) à (c))	53
	Période II de 15000/20000s à 120000s (de (c) à (f))	55
	Période III de 120000s à 170000s (de (f) à (h))	63
	Période IV au delà de 170000s	63
2.3.3	Influence du milieu poreux sur les cinétiques d'évaporation et de cristallisation - Expérience sur la mèche M	64
2.4	Conclusion et perspectives	69
3	LOCALISATION DES EFFLORESCENCES À LA SURFACE DE MILIEUX PO- REUX SATURÉS - PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE ET DES OUTILS MIS EN PLACE	75
3.1	Etude expérimentale	78
3.1.1	Dispositif expérimental	79
3.1.2	Protocole expérimental	81
3.1.3	Traitement des données	82
3.2	Outils numériques	82
3.2.1	Simulations 2D axi-symétriques - Comsol Multiphysics	83
	Transport de la vapeur dans l'enceinte	83
	Ecoulement et transport du sel - approche continue	91
	Transport du sel en régime stationnaire et pour un écoule- ment uniforme - solution analytique 1D	93
3.2.2	Simulations 3D - réseau de pores	93
4	INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE LA DENSITÉ DE FLUX D'ÉVAPO- RATION SUR LA LOCALISATION DES EFFLORESCENCES	97
4.1	Localisation de la cristallisation	98
4.1.1	A l'échelle des billes	99
4.1.2	A l'échelle de la surface de la mèche	101
4.1.3	Discussion sur les temps de première cristallisation	108
4.1.4	Evolution temporelle de la localisation des efflorescences	111
4.2	Phénomène de cristallisation discrète	114
4.2.1	Maintien du caractère discret des efflorescences	118
4.2.2	"Danse" des efflorescences	122
4.2.3	Conclusion	125
4.3	Influence de la distribution de l'évaporation sur la cristallisation	125
4.3.1	Nombre d'efflorescences	125
4.3.2	Taille moyenne des efflorescences	127
4.3.3	Distance minimale moyenne entre deux efflorescences	129
4.3.4	Conclusion partielle	130
4.4	Conclusion et perspectives	131
5	LOCALISATION DES EFFLORESCENCES SUR DES MÈCHES SATURÉES HÉ- TÉROGÈNES	135
5.1	Influence du contraste de perméabilité sur la cristallisation	140
5.2	Influence du contraste de porosité sur la cristallisation	142

5.3	Influence de la variation de la fraction de vide à proximité de la paroi	144
5.4	Conclusion	146
III MILIEUX POREUX PARTIELLEMENT SATURÉS		149
6	LOCALISATION DES SUBFLORESCENCES - PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE ET ANALYSE DE LA STRUCTURE DES FRONTS	151
6.1	Etude expérimentale	153
6.2	Etude numérique	156
6.2.1	Caractérisation d'un front	157
6.2.2	Facteurs influençant la structure du front	159
	Evolution de la structure du front en fonction de $\frac{Bo}{\Sigma}$ - lois d'échelle	159
	Altitude et diamètre des ménisques	161
7	EVAPORATION SUR DES FRONTS HÉTÉROGÈNES	167
7.1	Répartition du flux d'évaporation le long des fronts pour $\frac{Bo}{\Sigma}$ fixé	168
7.1.1	Répartition moyenne du flux d'évaporation	168
7.1.2	Définition des grandeurs caractéristiques des zones actives	170
7.1.3	Etude de l'évaporation sur deux fronts particuliers	171
	Repartition globale de q_e le long des fronts	172
	Représentation des zones actives pour l'évaporation	174
	Flux d'évaporation et altitude des ménisques	175
	Proportion de liaisons dites "actives"	176
	Caractéristiques des zones actives	177
7.2	Grandeurs caractéristiques moyennes des zones actives	179
7.3	Evolution de la répartition de l'évaporation en fonction de $\frac{Bo}{\Sigma}$	180
7.4	Flux d'évaporation vs densité de flux	181
7.5	Conclusion	183
8	CRISTALLISATION SUR DES FRONTS HÉTÉROGÈNES	187
8.1	Influence du nombre de Péclet global	187
8.1.1	Influence du nombre de Péclet sur la cristallisation	188
8.1.2	Influence du nombre de Péclet sur le temps de cristallisation	190
8.2	Influence des hétérogénéités de l'évaporation sur la localisation de la cristallisation à l'interface	191
8.3	Répartition de la concentration à l'interface	192
8.3.1	Régime stationnaire	192
8.3.2	Régime transitoire	194
8.3.3	Influence des hétérogénéités du front sur la répartition de la concentration	195
8.3.4	Caractéristiques des zones d'accumulation en sel	200
8.4	Conclusion et perspectives	204
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		209

ANNEXES	215
A MÉTHODES DE SIMULATION PAR RÉSEAUX DE PORES	217
A.1 Simulations 3D sur réseau régulier saturé	217
A.1.1 Approche directe	217
Modélisation du milieu poreux	217
Modélisation de l'écoulement	220
Modélisation du transport du sel	222
Validation du code	224
Validation à l'échelle du pore : évolution de la concentration	226
Evaluation du code	228
A.1.2 Simulations 3D - réseau de pores - Correspondance réseau de pores et modèle continu	229
Ecoulement	229
Transport du sel	230
Caractérisation du modèle réseau désordonné	230
Validation du code	232
A.1.3 Diagramme de séquence de l'algorithme	236
A.2 Simulations 2D : stabilisation d'interface et transport du sel	237
A.2.1 Algorithme	237
Stabilisation des interfaces	237
Diffusion de la vapeur	237
Ecoulement de la solution saline	239
Transport du sel dissous	240
Diagramme de séquence de l'algorithme	241
A.2.2 Validation	242
Stabilisation des interfaces	242
Diffusion de la vapeur	245
B SIMULATIONS COMSOL MULTIPHYSICS	249
B.1 Diagramme de séquence du script présenté dans le chapitre 2	249
C TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	251
C.1 Solutions salines hygroscopiques	251
C.1.1 Préparation d'une solution saline hygroscopique	252
C.2 Mesure de porosité de perméabilité sur les mèches ROBU	253
C.2.1 Porosité	253
C.2.2 Perméabilité	253
C.3 Difficultés techniques rencontrées lors des expériences sur micro-modèles 2D	256

INTRODUCTION

Géomorphologues, mécaniciens, physiciens, chimistes, thermodynamiciens, ingénieurs civils et conservateurs, se penchent depuis de nombreuses années sur les problèmes de détérioration des milieux poreux par les sels. Les sels dissous interviennent dans une large variété de processus de dégradation des milieux, de la salinisation des sols à la détérioration de monuments, expliquant pourquoi diverses communautés de chercheurs s'y intéressent. Outre l'intérêt scientifique d'étudier ces phénomènes pour la compréhension même des processus, les problèmes liés aux sels ont un impact environnemental et économique importants (stérilisation des sols, dégradations des constructions), mais aussi culturel (détérioration de monuments, fresques, sculptures...).

On peut se demander pourquoi la présence de sels en solution peut provoquer une détérioration du milieu poreux dans lequel ils se trouvent. Sous forme dissoute, les sels sont généralement inoffensifs pour les milieux poreux non-organiques¹. Cependant, sous l'action des changements de température ou suite à l'évaporation de l'eau, les sels dissous sont amenés à recristalliser au sein du milieu poreux. Cette cristallisation génère des contraintes sur la matrice solide du matériau, pouvant engendrer sa détérioration. Les étapes du processus sont donc la contamination du milieu poreux, les processus engendrant une cristallisation des sels et finalement la dégradation du milieu. Par conséquent, les objectifs des chercheurs sont multiples : analyser l'origine des sels dissous et les processus de transport qui les ont amenés dans le milieu poreux, comprendre et modéliser la génération des cristaux et les mécanismes de dégradation du milieu, et enfin proposer des solutions pour limiter l'apport de sels dissous et développer des techniques de conservation ou de restauration le cas échéant. Ces objectifs multiples expliquent d'une part l'interdisciplinarité du sujet. D'autre part, ils illustrent la difficulté et la complexité que peut représenter l'étude complète du processus.

Nos travaux se situent au niveau de l'analyse et de la compréhension des phénomènes intervenant lors du transport de sels dissous jusqu'à la cristallisation. Etudier et modéliser les phénomènes de transport du sel avant la dégradation du milieu poreux peut amener à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation et des facteurs qui vont influencer cette détérioration. A partir d'études expérimentales et numériques, nous analysons notamment les interactions entre les phénomènes de transport et la cristallisation. Nous souhaitons comprendre où la cristallisation va avoir lieu, sous quelle condition, à quel instant et sous quelle forme. Au

1. Ce qui n'est pas le cas pour la végétation qui est directement affectée par des concentrations en sels dissous trop élevées. Dans certaines situations, les sels en solution peuvent aussi réagir chimiquement avec le milieu (ex : oxydation).

cours de cette thèse, nous nous focalisons sur la situation de mèche pour des évaporations lentes. Plusieurs outils numériques ont été développés pour permettre une analyse approfondie de ces différents transports à l'échelle mésoscopique (voir figure A). L'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire entre l'échelle du pore et l'échelle du système dans son ensemble.

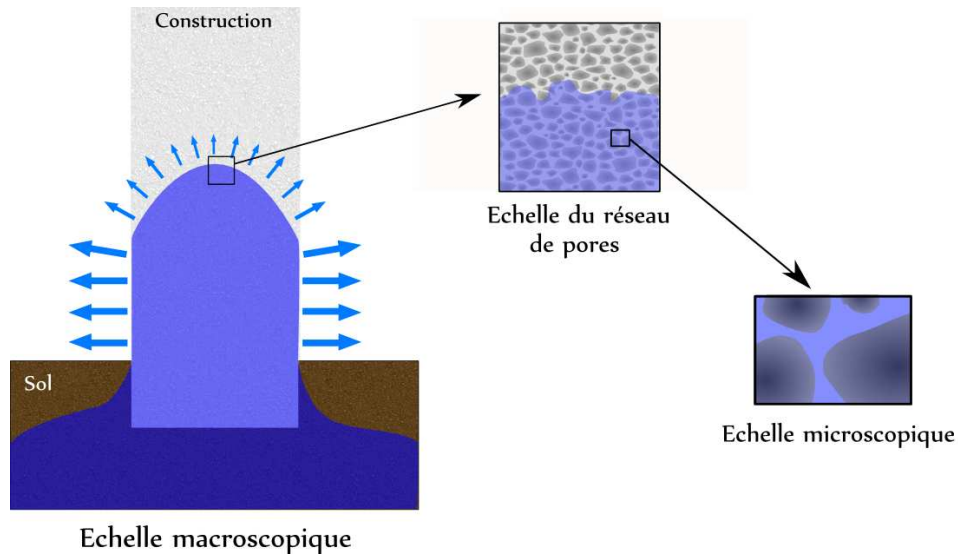


FIGURE A : *De l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique pour un problème de remontée capillaire dans un mur.*

A cette échelle intermédiaire, l'approche continue pour modéliser les transports n'est pas adaptée lorsque les hétérogénéités de l'interface sont larges devant l'échelle de longueur choisie. Par conséquent, une approche discrète a été mise en place : la méthode des réseaux de pores. Ce type de simulation nous permet de prendre en compte les hétérogénéités à petite échelle du milieu, ainsi que les hétérogénéités de l'interface à l'échelle mésoscopique, ce qui est particulièrement efficace pour le suivi des interfaces au cours du séchage, du drainage ou de l'imbibition. Au cours de ces travaux, le comportement des systèmes à très grande échelle (échelle d'un mur ou d'un ouvrage) n'a ni été modélisé, ni étudié.

Ce document est composée de trois parties. La première partie introduit de manière générale le problème de détérioration des matériaux par l'action des sels, depuis leur contamination jusqu'aux processus de dégradation. Une attention particulière est portée sur les phénomènes de transport, tant pour l'eau que pour les sels dissous. Des exemples de dégradation sont détaillés en fin de chapitre.

La deuxième partie de cette thèse traite des milieux poreux saturés en situation de mèche. Dans un premier chapitre, nous nous intéressons à la croissance d'efflorescences à la surface d'une mèche de verre fritté saturée (cf figure B).

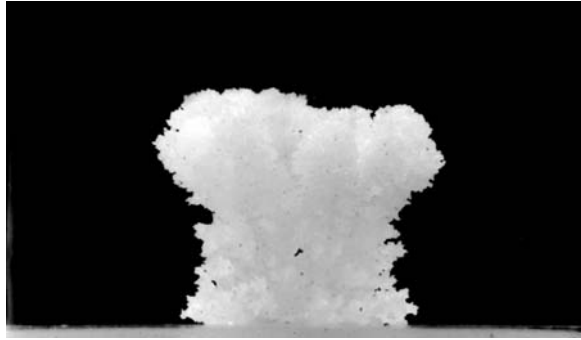
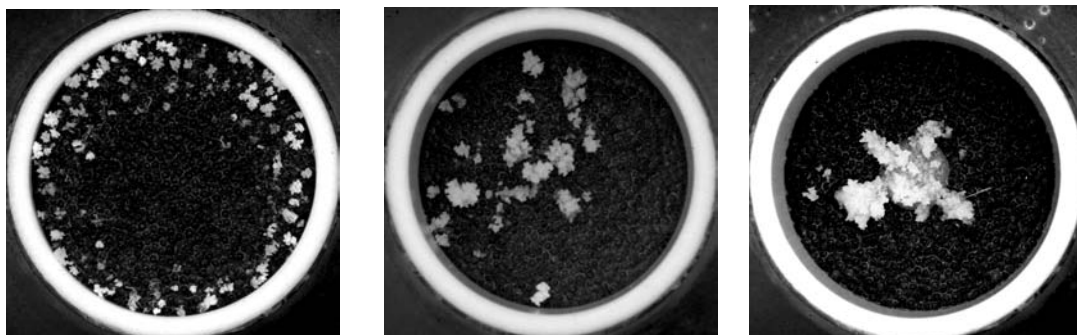


FIGURE B : *Croissance d'efflorescences de NaCl sur une mèche saturée, en situation d'évaporation.*

Ce travail expérimental et numérique permet de mettre en évidence, le couplage fort entre les différents transports prenant place lors de l'évaporation, et la croissance même des efflorescences.

Les chapitres suivants (3 et 4) portent sur la localisation des efflorescences sur une mèche totalement saturée. A partir d'une étude expérimentale et d'une étude numérique utilisant diverses méthodes, l'influence sur la localisation des efflorescences de la répartition du flux d'évaporation à la surface de la mèche et des hétérogénéités du milieu est analysée, comme illustré dans la figure C.



Milieu homogène Milieu homogène Milieu hétérogène
Evaporation non-uniforme Evaporation uniforme Evaporation uniforme

FIGURE C : *Croissance d'efflorescences de NaCl sur des mèches saturées dans diverses configurations, en situation d'évaporation.*

Premièrement, les méthodes expérimentales et les outils numériques sont présentés. Dans le chapitre 3, nous mettons en évidence l'influence de la répartition du flux d'évaporation sur la cristallisation à la surface de la mèche. Nous nous intéresserons à la localisation des efflorescences (spatialement et temporellement), aux temps de première cristallisation et aux caractéristiques structurelles des efflorescences formées. Dans un dernier chapitre, nous étudions la cristallisation sur des mèches hétérogènes (milieux de perméabilité et porosité différentes).

Après avoir étudié le cas des milieux saturés et la formation des efflorescences, nous nous intéressons finalement aux situations de mèches partiellement saturées dans la partie III. Cette étude (principalement numérique) met en évidence, l'influence de la structure du front sur la répartition du flux d'évaporation ainsi que sur l'hétérogénéité de la concentration en sel à l'interface. Cette partie de la thèse est composée de trois chapitres. Le chapitre 6 présente la situation étudiée, l'étude expérimentale mise en place, ainsi que la méthode numérique où un modèle de réseau de pores est développé en 2D. Cet algorithme permet de générer des interfaces internes stabilisées par un équilibre capillaro-gravitaire, puis de simuler les différents transports liés à l'évaporation de la solution saline jusqu'à la cristallisation. La structure des interfaces (sans les phénomènes de transport) est aussi analysée dans ce chapitre introductif.

Dans le chapitre 7, un intérêt particulier est porté à la répartition de l'évaporation sur ces interfaces stabilisées. Nous cherchons à caractériser les zones des fronts qui sont actives pour l'évaporation, et tentons d'établir des corrélations entre ces zones actives et la structure du front.

Finalement dans un dernier chapitre, nous étudions le transport du sel vers ces interfaces hétérogènes. Ces simulations illustrent le caractère discret de la cristallisation à la surface des fronts internes (cf figure D).



FIGURE D : *Simulation numérique de la stabilisation d'une interface par équilibre capillaro-gravitaire, de l'évaporation, de l'écoulement en résultant et du transport du sel. Exemple de champ de concentration dans la zone proche de l'interface.*

Ces zones préférentielles d'accumulations en sel sont identifiées, puis caractérisées. Les liens entre structure du front, évaporation et transport du sel, sont aussi analysés.

PREMIÈRE PARTIE

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

DÉTÉRIORATION DES MILIEUX POREUX SOUS L'ACTION DES SELS

Notre étude sur l'évaporation en milieu poreux en présence de sels dissous se situe dans le contexte de dégradation des matériaux ou roches sous l'action des sels. Ces phénomènes de dégradation ont été observés et étudiés depuis de très nombreuses années. Il en résulte une vaste littérature sur le sujet. On peut citer par exemple un livre de référence sur le sujet de Goudie et Viles [35], ou encore des états de l'art généraux réalisés par Price en 1996 [71] et par Charola en 2000 [19], et des états de l'art spécifiques à la cristallisation dans les pores par Scherer en 1999 [85], puis par Steiger en 2005 [99] et [100].

Dans ce chapitre, nous présentons de manière générale les problèmes liés à la présence de sels dissous dans les milieux poreux. Le processus peut être décomposé en trois étapes : la contamination du milieu, les différents processus intervenant dans le transport des sels dissous, et finalement la cristallisation des sels, ainsi que les contraintes et dégradations qu'elle peut exercer sur le milieu. Après avoir passé en revue ces différentes étapes, nous détaillons où se situe notre étude et ses objectifs.

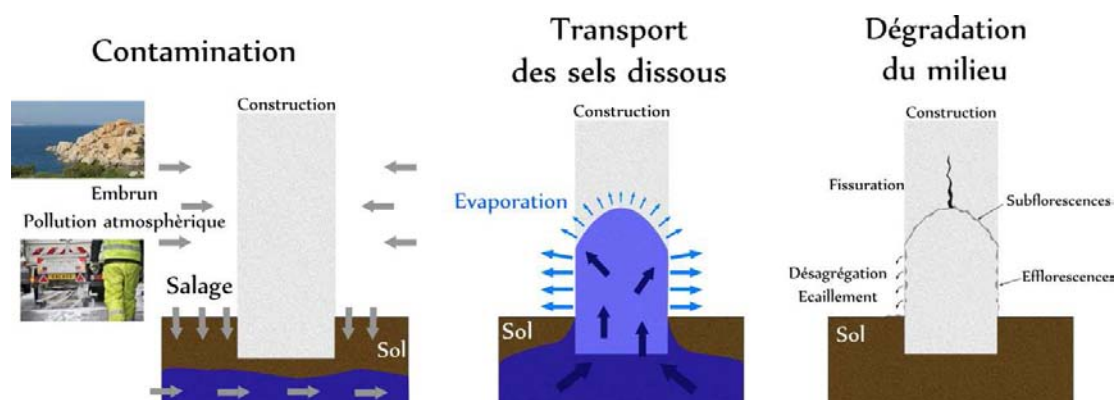


FIGURE 1.1.: *Etapes du mécanisme de détérioration des milieux poreux sont l'action des sels. La photographie du bord de mer est de V. Duval, celle sur le salage de F. Scheiber.*

1.1 CONTAMINATION DU MILIEU POREUX

La première question que l'on peut se poser face à un problème de détérioration d'un milieu poreux par des sels est de savoir quelle est leur origine. Dans le cas des dégradations de milieux poreux liées à la présence de sels, il existe deux types de sources de sels : interne et externe. De nombreux auteurs présentent les diverses origines des sels dans les processus de dégradation. On citera par exemple, les travaux d'Arnold et Zehnder [4], l'état de l'art de Price [71] et le chapitre 1 du livre de Goudie et Viles [35].

Dans le cas d'une source intrinsèque de sel, l'introduction d'eau dans le milieu poreux va dissoudre les sels initialement présents. Ces sels dissous pourront alors se déplacer, puis sous certaines conditions, se recristalliser et endommager la matrice poreuse. Un exemple classique de ce type de matériaux est la brique de construction mal cuite. Il n'est pas rare d'observer la présence de tâches blanches sur des façades neuves en brique. Ces tâches blanchâtres correspondent généralement à des cristaux de sels s'étant formés en surface du matériau, appelés efflorescences. Les images de la figure 1.2 illustrent ce phénomène de cristallisation en surface de murs de brique neufs.



Mur de brique en construction ¹



Façade récente d'un immeuble toulousain

FIGURE 1.2.: *Efflorescences à la surface de murs en briques.*

Ces briques de construction et de façade peuvent contenir différents sels créés au cours d'une cuisson à une température insuffisante (lire par exemple : [19], [1]). Dès lors que la brique mal cuite se trouve en contact avec de l'eau (eau utilisée au cours de la construction ou eau de pluie par exemple), les cristaux de sels vont se dissoudre, se déplacer, puis cristalliser en surface lors du séchage, formant ainsi des efflorescences.

Il est à noter que la mauvaise cuisson des briques n'est pas le seul facteur pouvant générer des efflorescences sur les murs de briques neufs. L'utilisation pour lier les briques, d'un mortier ou d'un ciment contenant des sels est une autre source de dégradation des façades. Une fois dissous, ces sels peuvent migrer dans les briques. Selon leur nature, ils peuvent aussi induire des réactions chimiques avec d'autres

1. Image provenant du site <http://www.leportal.be/>

sels contenus dans la brique et provoquer la formation d'efflorescences. Sur des bâtiments neufs, les problèmes engendrés sont principalement esthétiques et proviennent principalement des matériaux (briques, liants, sables) utilisés pour la construction. La source de contamination par les sels y est donc intrinsèque aux milieux poreux.

Les sources extérieures de contamination sont de différents types. Certaines sont naturelles, comme l'air marin, et d'autres sont des conséquences de l'activité humaine. Les contaminations naturelles sont principalement : l'air marin qui transporte des gouttelettes d'eau salée, l'eau de mer, les poussières de sels provenant de certains déserts, ou encore des sels provenant du sol. Dans le cas d'un transport aérien des sels, les milieux poreux vont d'abord être contaminés en surface lorsque les gouttelettes ou les poussières s'y déposent. Lorsque de l'eau pénètre dans le milieu, elle va dissoudre ces sels et les faire entrer dans le matériau. Par la suite, l'évaporation de l'eau ou une chute de température va amener les sels à se recristalliser plus en profondeur, pouvant potentiellement endommager le milieu poreux.

Dans le chapitre 1 de l'ouvrage de Goudie et Viles [35], les auteurs décrivent les nombreuses causes humaines des problèmes liés aux sels. Une des principales contaminations liées à l'homme est due à l'irrigation. En effet, cette dernière modifie fortement les niveaux d'eau souterrains, pouvant par exemple provoquer des remontées capillaires importantes dans des sols où se trouvent des sels. Le niveau d'eau étant alors plus proche de la surface, de l'évaporation peut prendre place et favoriser le transport des sels vers la surface et augmenter graduellement la salinité des sols. L'augmentation de la salinité des sols peut alors provoquer leur stérilisation, suivi d'une désertification. L'Australie fait face à ce problème de forte salinité des sols, dont une partie est due à l'activité humaine [37], [38] et [39]. La végétation dans ces régions s'en trouve affectée comme on peut le voir sur les photographies de la figure 1.3.



Désertification partielle



Problème de forte salinité
du sol dans un vignoble australien

FIGURE 1.3.: *Domages causés à la végétation en raison d'une trop forte salinité des sols. Ces images sont extraites de [38] et [39].*

La déforestation et l'urbanisation sont aussi des sources de salinisation des sols car elles influencent également les niveaux d'eau souterrains. La pollution atmosphérique est une autre source de contamination par le sel. Acide chlorhydrique, sulfure

d'hydrogène, dioxyde de soufre, oxydes de nitrogène, particules de composés carbonés (résultant des combustion du pétrole) et ozone créent un mélange de réactifs et de catalyseurs pouvant générer des sels (sulfates, nitrates et carbonates) et endommager les façades des bâtiments, les monuments et autres patrimoines culturels.

Le salage des routes et des trottoirs en hiver entraîne lui aussi un apport de sel dans les constructions et le sol. En effet, le sel va se dissoudre au contact de la neige, la glace ou la pluie, puis pénétrer dans le sol ou les matériaux voisins des zones salées. Les conséquences du salage hivernal se retrouvent généralement sur la dégradation des parties basses des constructions, sur le vieillissement des routes ainsi que sur la végétation avoisinante qui est empoisonnée par une concentration en sel dans le sol trop importante. Les images de la figure 1.4 illustrent l'impact du salage hivernal sur les constructions et la végétation.



Dégradations sur une façade de maison



Empoisonnement de la végétation ²

FIGURE 1.4.: *Dommmages causés par le salage hivernal des routes et des trottoirs. La photographie de gauche est extraite du livre de Goudie et Viles [35].*

D'anciens bâtiments peuvent aussi être soumis à des attaques par le sel en raison de leur passé (si du sel a été entreposé dans certaines pièces ou si une partie du bâtiment a servi d'étable ou d'écurie, cf [71]).

Ces différents exemples de source de contamination d'un milieu poreux par du sel illustre le large panel de situations dans lesquelles la présence de sels dissous peut amener à la détérioration du milieu, qu'il soit un sol, une roche, une route ou un monument vieux de plusieurs millénaires. Comprendre et analyser les processus de contamination est un sujet en soi, qui est largement traité dans la littérature. Il peut permettre notamment de proposer des solutions concrètes pour limiter les attaques du sel en supprimant le problème à la source, à savoir en prévenant la contamination des milieux ce qui est généralement la meilleure solution.

Néanmoins, cette thèse ne se positionne pas à cette étape du problème. L'ensemble des situations que nous avons étudiées débute avec un milieu poreux initialement saturé par de l'eau salée, soit un milieu déjà contaminé. Nous nous plaçons donc à l'étape suivante du processus : le transport des sels dissous.

2. Image provenant du site internet : <http://www.russellsfarmmarket.com>.

1.2 TRANSPORT DES SELS

Les sels ne peuvent être transportés dans un milieu poreux que sous forme dissoute dans un liquide, à savoir de l'eau dans la majorité des situations. Leur transport dans le milieu poreux dépend donc de celui de l'eau. Pour mieux appréhender les mécanismes de transport du sel, il est nécessaire d'étudier en premier lieu celui de l'eau, que ce soit sous sa forme liquide ou sa forme vapeur.

1.2.1 Transport d'eau en milieu poreux ...

Il est possible de différencier deux sortes de processus de transport d'eau dans un milieu poreux. On peut distinguer les transports d'eau dont le déplacement est dû à un gradient de pression sans changement de phase (drainage, imbibition, écoulement ...) à ceux induits par le changement de phase (séchage, situation de mèche, condensation, ...).

Sans changement de phase

Les schémas de la figure 1.5 illustrent cette première catégorie de déplacements d'eau.

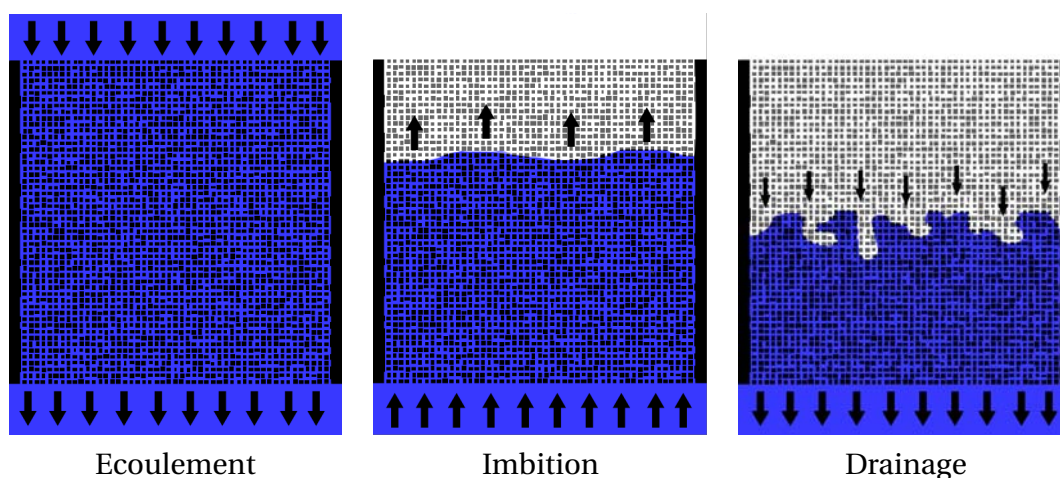


FIGURE 1.5.: *Transports d'eau sans changement de phase.*

En milieu poreux, les écoulements sans changement de phase interviennent généralement en amont des problèmes de détérioration liée aux sels, car ces derniers se situent au niveau souterrain. Leur étude peut servir à comprendre la contamination de certains milieux. Par exemple, le pompage des eaux des nappes phréatiques profondes peut amener à une forte baisse de leur niveau. Cette baisse pouvant être compensée par l'arrivée d'une eau salée qui augmente peu à peu la concentration en sel de l'ensemble de la nappe et finit par la contaminer. Lorsque cette eau est ensuite utilisée pour l'irrigation, elle détériore la qualité du sol en augmentant sa salinité. La nappe sénégal-mauritanienne est un exemple de nappe contaminée latéralement

par des pénétrations marines [55]. Nous rappelons que notre étude se place dans l'étape qui suit la contamination. Nous ne nous intéresserons donc pas aux écoulements souterrains.

Deux autres types de déplacement d'une phase liquide dans un milieu poreux sont le drainage et l'imbibition. Ils font partie des phénomènes de transports multiphasiques en milieu poreux. Le drainage a été largement étudié et modélisé notamment pour ses applications dans le domaine pétrolier et dans la modélisation des écoulements souterrains multiphasiques. Lors d'un drainage, un fluide mouillant est déplacé par un fluide non-mouillant. Le phénomène inverse est l'imbibition. Dans un contexte de dégradation des matériaux par des sels, un exemple classique est l'imbibition d'un mur par remontée capillaire de l'eau depuis le sol, puis son déplacement inverse (drainage) lorsque le niveau d'eau s'abaisse. Au cours de cette étude, on s'intéressera notamment au drainage d'eau salée et à l'imbibition en situation de mèche verticale. Le drainage prendra place par effet de la gravité sur une mèche totalement saturée à l'état initial. Dans cette configuration, au cours du drainage de la mèche, l'air envahit peu à peu l'espace vide laissé par l'eau qui s'est déplacée vers le bas.

L'étude de l'imbibition d'un milieu poreux peut se révéler utile à la compréhension des processus de dégradation par les sels. En effet, de nombreux sels possèdent des formes hydratées, tel que le sulfate de sodium appelé thenardite Na_2SO_4 , qui peut s'hydrater en mirabilite $Na_2SO_4 - 10H_2O$. Lors de l'imbibition d'un milieu poreux par de l'eau, si la forme anhydre du sel est déjà présente dans le milieu, les cristaux vont se dissoudre en provoquant une sursaturation de la solution et se recristalliser sous la forme hydratée en générant des contraintes importantes sur le milieu poreux, amenant éventuellement à sa détérioration (cf [77], [31], [84] et [92]). La compréhension de l'imbibition du milieu peut amener des éléments de réponse sur la localisation de la cristallisation.

Diverses études ont montré les limites d'une approche continue pour modéliser les phénomènes de drainage ou d'imbibition (lire par exemple les travaux de Lenormand et Zarcone [53]). Ces limites sont liées aux fortes hétérogénéités de l'interface entre les différentes phases, comme on peut le constater sur les photographies de la figure 1.6.

Des approches différentes ont donc été utilisées pour modéliser le drainage dont notamment la technique de percolation d'invasion. Cette méthode a été développée par Wilkinson et Willemsen ([109]) pour le déplacement d'un fluide par un autre dans un milieu poreux. Elle se base sur la théorie de percolation introduite par Broadbent et Hammersley en 1957. La percolation est un modèle statique qui traite des propriétés de milieux aléatoires représentés par des sites connectés. L'invasion de percolation est quant à elle un modèle dynamique simulant le déplacement d'un fluide. Elle permet de modéliser dans une limite quasi-statique, le drainage ou le séchage dans des réseaux de pores 2D et 3D. La méthode des réseaux de pores en elle-même est détaillée dans la section 1.2.3 de ce chapitre. Cette technique et ses ajus-

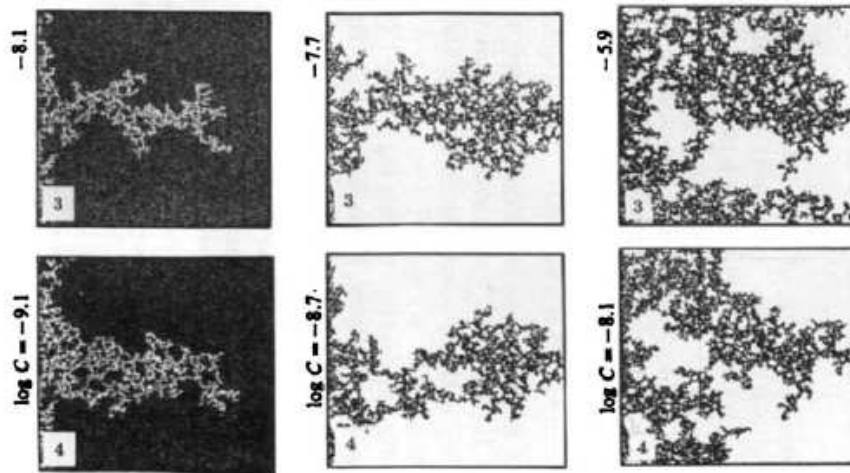


FIGURE 1.6.: Exemples de drainage dans des modèles réseaux 2D. Images expérimentales extraites de l'article de Lenormand et Zarcone [52]. A gauche : air déplaçant une huile très visqueuse, au centre : mercure déplaçant de l'héxane, à droite : une solution de glucose déplaçant de l'huile.

tements ont été validées à l'aide de comparaison avec des résultats expérimentaux, dans les différents régimes (capillaire, capillaro-gravitaire [8], capillaro-visqueux ([95], [52])). Dans ces problèmes d'invasions, l'avantage d'une étude numérique est la facilité à générer de nombreux réseaux aléatoires afin d'obtenir des données statistiques sur le déplacement des fluides. Mener une étude statistique expérimentale sur ces phénomènes de transport n'est pas réalisable, d'un point de vue temporel et d'un point de vue technique. La création de nombreux réseaux expérimentaux serait coûteuse et la réalisation d'un grand nombre d'expériences prendrait des années pour un résultat final peu précis. Les études expérimentales servent donc principalement à valider les modèles numériques mis en place sur les réseaux de pore. N'ayant plus à prouver la validité de la percolation d'invasion dans le cas du drainage 2D, nous utiliserons cette méthode dans l'étude présentée dans la troisième partie de ce document.

Avec changement de phase

La seconde catégorie de déplacement d'eau en milieu poreux est celle résultant d'un changement de phase de l'eau. Dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte le transport de l'eau sous ces différentes formes. Par exemple, au cours de l'évaporation, de l'eau va passer de l'état liquide à l'état vapeur. Le transport de vapeur dans l'air (advection et diffusion) et le déplacement de l'eau liquide devront donc tout deux être analysés, car dépendant l'un de l'autre.

En ce qui concerne le problème de transport de sels dissous, les changements d'état liquide-vapeur sont les principaux à intervenir : évaporation, condensation, adsorption et absorption. L'évaporation va favoriser la formation des cristaux de sel, alors que le phénomène inverse, la condensation, va amener à la déliquescence des cristaux. La déliquescence est un phénomène de dissolution d'un cristal de sel par ab-

sorption à sa surface des molécules de vapeur d'eau présente dans l'air. Au cours de cette thèse, nous nous sommes limités à des situations d'évaporation dans les milieux poreux. La condensation, adsorption et absorption, en lien avec les problèmes de cristallisation ne sont pas analysées.

La solidification (formation de glace) est une autre source de dégradation des milieux poreux, qui couplée ou non à de la cristallisation des sels dissous, peut provoquer des dégâts conséquents sur la matrice poreuse (lire par exemple [36] ou les travaux récents de Sun et Scherer [101]). Dans ce cas, le transport d'eau se traduit uniquement par un déplacement de la phase liquide dû à la formation des cristaux de glace qui vont occuper un volume plus important. Ne modélisant pas la formation de la phase solide, ce type de changement de phase n'est pas traité au cours de cette thèse. Par la suite, nous nous focalisons donc sur l'évaporation.

L'évaporation d'eau en milieu poreux crée deux configurations distinctes. La première est le cas du séchage. Lors du séchage, le volume de liquide présent dans le milieu poreux diminue peu à peu jusqu'à disparition totale. L'interface liquide-gaz est donc mobile au cours du séchage. La situation de mèche est la seconde configuration possible. En situation de mèche, le milieu poreux est en contact avec une source importante de liquide qui compense la perte par évaporation. Par conséquent, l'interface reste stable au cours de processus. Ainsi, selon l'équilibre existant entre l'apport d'eau et la perte d'eau par évaporation, le milieu poreux se retrouve dans l'une ou l'autre configuration. Les schémas de la figure 1.7 illustrent de manière simplifiée les deux configurations.

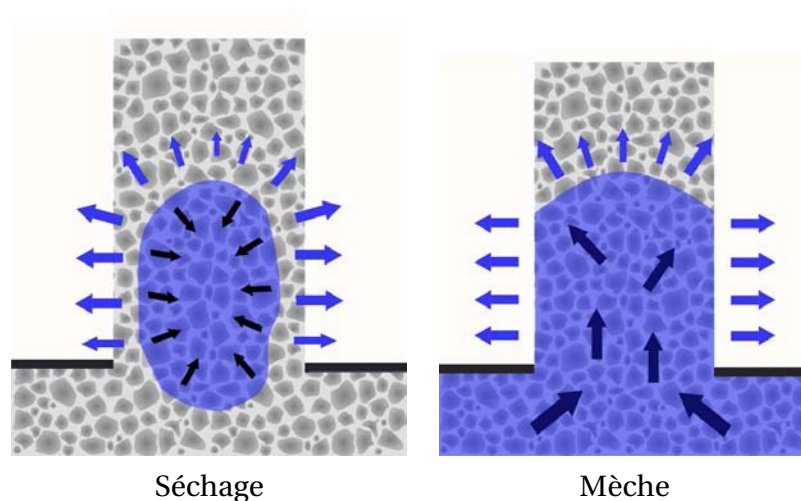


FIGURE 1.7.: *Transports d'eau causés par de l'évaporation. Transport de vapeur en bleu clair, écoulement en bleu foncé et mouvement de l'interface en noir.*

Dans le cas du séchage, l'apport d'eau extérieur est nul. Le volume d'eau étant fini, la phase liquide se réduit jusqu'à atteindre un volume nul. L'interface se déplace au cours du séchage en s'éloignant de la surface extérieure du milieu poreux en contact avec l'air. De nombreuses études traitent du séchage en milieu poreux car

il intervient dans une large variété de situations, de l'évaporation dans les sols ou les roches, à une multitude de procédés industriels (séchage du bois, productions agro-alimentaire et pharmaceutique, fabrication de plâtres et autres matériaux de construction, industrie du papier ...). D'un point de vue industriel, le séchage est un procédé coûteux en énergie. Il a été, et est toujours largement étudié, notamment à des fins d'optimisation des processus industriels.

Dans l'introduction de son chapitre [57], Whitaker retrace l'histoire de la compréhension et de la modélisation du séchage. Les premières modélisations supposaient un transport diffusif de la phase liquide dans le milieu poreux. Par la suite, le rôle de la capillarité a été identifié et le transport de vapeur et les transferts thermiques ont commencé à être pris en compte. Dans son chapitre, Whitaker utilise notamment la méthode de prise de moyenne volumique pour modéliser à la fois les transports de masse et de chaleur ayant lieu au cours du séchage.

Quelques années plus tard en 1980, Van Brakel effectue un état de l'art détaillé des travaux portant sur le séchage et en particulier sur les différentes périodes du séchage d'un milieu poreux [12]. Au cours du séchage d'un milieu poreux, il est possible de distinguer plusieurs périodes où l'évaporation a un comportement différent. La première est la période d'évaporation à taux constant ("Constant Rate Period", CRP), qui peut ne pas exister selon le type de milieu poreux. La seconde est une période où le flux d'évaporation diminue en raison du recul de l'interface à l'intérieur du milieu poreux ("Falling Rate Period", FRP).

Plus récemment [83] en 1990, Scherer entreprend un nouvel état de l'art sur ces différentes périodes avec un intérêt particulier sur la contraction et la fissuration du milieu au cours du séchage.

L'ensemble de ces états de l'art de la littérature présentent des approches continues du séchage. Or les modèles continus ne sont pas forcément adaptés à certaines situations de séchage où les hétérogénéités entre phase liquide et phase vapeur sont importantes. Dans ce cas, ces hétérogénéités ne permettent pas d'avoir un volume représentatif adéquat. Il est alors préférable d'utiliser une méthode discrète à l'échelle de ces hétérogénéités. Depuis le début des années 1990, diverses équipes ont travaillé sur la modélisation du séchage à l'aide de la méthode des réseaux de pores (Prat et al., Yortsos et al., Segura et Toledo, Metzger et Tsotsas). Leurs études montrent l'influence de divers facteurs sur le séchage du milieu, ce qui est détaillé dans la sous-section suivante. Dans le chapitre 2 du livre "Modern Drying Technology" [59], Metzger et al. présentent en détail ces différents modèles de séchage par la méthode de réseau de pores, ainsi que leur application aux différentes situations de séchage.

Revenons sur la situation de mèche. En situation de mèche, le milieu poreux peut soit avoir une interface stable correspondant à un état d'équilibre entre l'apport d'eau dans le milieu et la perte d'eau liquide par évaporation, soit voir l'interface se déplacer en raison d'un apport trop faible ou trop important d'eau. Il y a alors combinaison d'une imbibition et d'un drainage avec le phénomène d'évaporation à l'interface. Dans cette configuration, le déplacement du liquide et le changement de phase peuvent généralement être découplés, car ils n'ont pas les mêmes temps caractéristiques, l'évaporation étant généralement plus lente que le déplacement du liquide.

Il est intéressant de la prendre en compte uniquement lorsque l'interface s'est stabilisée ou lors de déplacements très lents. Par conséquent, on trouve une littérature abondante sur le drainage et l'imbibition (cf paragraphe sur les déplacements d'eau sans changement de phase) ou sur le séchage, mais peu de travaux traitent de l'évaporation en situation de mèche, en particulier avec une modélisation de type réseau de pores. Cette situation est intéressante à étudier dans le contexte de détérioration des matériaux, notamment afin de mettre en évidence le lien entre la structure et la position de l'interface, l'évaporation et la cristallisation.

Facteurs influençant le déplacement de l'eau liquide

De nombreux articles traitent des facteurs influençant le déplacement de l'eau sous forme liquide dans un milieu poreux, que ce soit lors d'un drainage, d'une imbibition ou d'un séchage. Dans ce qui suit, nous nous focalisons sur la configuration air-eau, inhérente aux problèmes de sels dissous. Les forces de capillarité, de gravité et de viscosité jouent toutes un rôle sur ce déplacement d'eau en modifiant fortement la structure de l'interface liquide-gaz. Dans certaines configurations, ces forces vont avoir un effet stabilisant ou à l'inverse, déstabilisant sur l'interface. Une interface non-stabilisée va présenter une structure très hétérogène (fractale). Lorsqu'elle est stabilisée sa structure est plus lissée tout en présentant des hétérogénéités (voir la figure 1.9 où sont présentés les différents régimes de séchage).

Lors du drainage, si les seules forces en action sont les forces capillaires, l'interface liquide-gaz va prendre une structure fractale que l'on appelle digitation capillaire (doigt de liquide), comme illustré précédemment dans la figure 1.6. Lenormand et Zarcone [53] ont étudié des situations où la capillarité était prédominante lors du drainage par une étude expérimentale et numérique. Nous rappelons que la méthode numérique utilisée pour ce genre de simulations est un algorithme de percolation d'invasion appliquée à un réseau de pore. La situation où la capillarité est la seule force présente sert généralement de point de comparaison pour d'autres situations où la gravité et/ou la viscosité sont ajoutées. Notons tout de même l'étude de Yiotis et al. [111], pour une situation de séchage d'un milieu en contact avec une fracture où s'écoule de l'air sec, où la capillarité est la seule à être prise en compte. Pour un milieu poreux vertical ou incliné, la gravité va aussi s'appliquer sur l'eau liquide. Elle va avoir un effet stabilisant pour les trois situations suivantes : drainage de l'eau par l'air du haut vers le bas, imbibition du bas vers le haut et séchage du milieu poreux ouvert en son sommet. On parle alors de front stabilisé. Birovljev et al. [8] ont étudié expérimentalement et modélisé numériquement cette situation pour du drainage. En fonction du nombre de Bond, nombre adimensionnel comparant la gravité et la capillarité, le front est plus ou moins stabilisé. Dans le cas d'un réseau, le nombre de Bond peut s'écrire :

$$Bo = \frac{\Delta \rho g d_p^2}{\sigma} \quad (1.1)$$

où d_p est le pas du réseau (distance entre deux pores voisins), $\Delta\rho$ la différence entre la masse volumique des deux phases et σ la tension de surface. Les travaux numériques de Prat et Bouleux [70] pour du séchage sur fronts stabilisés, ont mis en évidence une loi puissance entre le nombre de Bond et la largeur du front. L'hétérogénéité de l'interface (et donc sa largeur) diminue lorsque le nombre de Bond augmente. Pour les situations inverses (Bo négatif), la gravité va avoir un effet déstabilisant. On citera par exemple les travaux numériques de Glass et Yarrington [34] pour du drainage, ainsi que les articles de Laurindo et Prat [49], [50], pour leur étude expérimentale et numérique sur les effets stabilisant et déstabilisant de la gravité dans des milieux capillaires. Segura et Toledo ont aussi étudié le séchage à l'aide de réseau de pores 2D et 3D en présence de gravité, en ajoutant le calcul de l'écoulement dans la phase liquide [88].

Un des modèles réseaux développés au cours de cette thèse se place dans ce cadre des milieux capillaires où la gravité entre en jeu. Dans la situation de mèche, un front est stabilisé à l'intérieur du milieu poreux par drainage en prenant en compte la capillarité et la gravité. Le réseau étant en position verticale et ouvert sur son sommet, les deux forces s'opposent. La gravité tend à faire descendre l'interface alors que la capillarité tend à la faire monter. Selon les conditions de pression en bas du réseau et du saut de pression capillaire moyen sur un ménisque du front, l'interface peut se stabiliser à différentes hauteurs (voir figure 1.8).

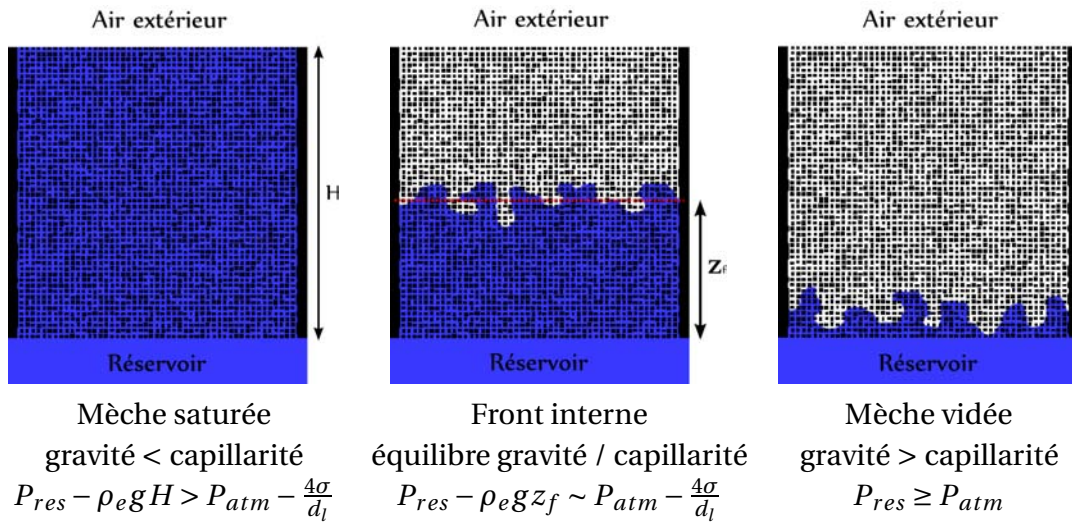


FIGURE 1.8.: Positionnement du front par drainage dans une mèche capillaire verticale, en fonction de la pression dans le réservoir, P_{res} .

Il reste à prendre en compte les forces de viscosité. Comme pour la gravité, les forces de viscosité peuvent avoir un effet stabilisant ou un effet déstabilisant sur l'interface. Le nombre capillaire compare la capillarité et la viscosité. Il est défini par :

$$Ca = \frac{\mu_e \bar{V}}{2\sigma \cos\theta} \quad (1.2)$$

où μ_e est la viscosité dynamique de l'eau, \bar{V} la vitesse de filtration moyenne dans la phase liquide et θ l'angle de contact entre l'eau et la phase solide. Selon la valeur du nombre capillaire ainsi que le rapport des viscosités, l'interface peut soit être stabilisée, soit correspondre à des digitations capillaires, soit à des digitations visqueuses (nettement plus fines que les précédentes). Lenormand et al. [52] ont effectué une étude expérimentale et numérique dans le cas du drainage, donnant un diagramme de régime en fonction du nombre capillaire et du rapport des viscosités. L'interface est stable lorsque la viscosité du fluide entrant est plus importante que celle du fluide sortant. Dans le cas du système air-eau, le rapport des viscosités (non-mouillant sur mouillant) est de l'ordre de 0.01. Il est nécessaire de calculer le nombre capillaire du système afin de connaître la structure de l'interface. Dans le cas du séchage, la viscosité a un effet stabilisant sur l'interface. Cet effet stabilisant a été mis en évidence expérimentalement par Shaw [95] (un des pionniers des expériences sur micro-modèle), puis étudié plus en détail notamment sur des réseaux 3D par Metzger et Tsotsas [58].

Dans le cadre de la thèse, le système eau-air pour des évaporations à température ambiante et des diamètres de pores de l'ordre du dixième du millimètre, assurent des nombres capillaires très faibles. Les effets visqueux sont donc considérés comme négligeables et ne sont pas pris en compte dans nos modèles réseaux.

L'influence de ces trois facteurs peut se résumer sur un diagramme de phase tel que présenté dans l'article de Prat [68] (voir figure 1.9). Dans cette étude, Prat montre l'importance de la taille caractéristique du milieu, L , sur l'influence des effets visqueux ou gravitaire sur l'interface.

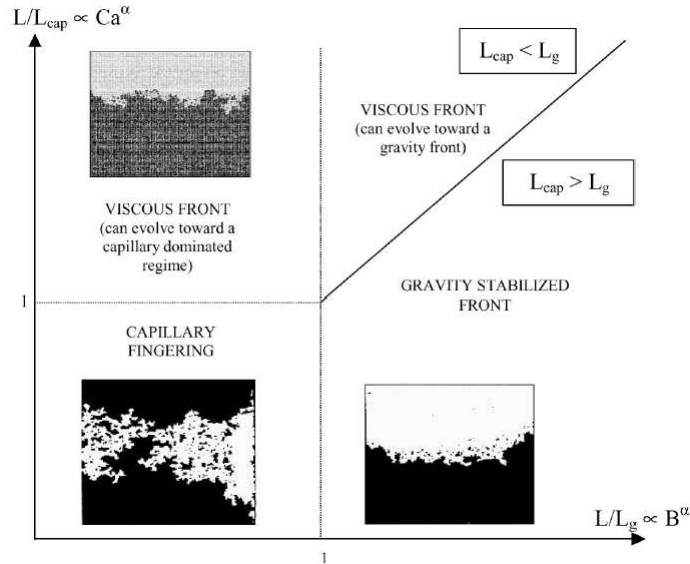


FIGURE 1.9.: Diagramme de phase du séchage dans un milieu poreux en fonction des effets capillaires, visqueux et gravitaires. Cette figure est extraite de l'article [68].

Une longueur caractéristique peut être associée aux effets gravitaires, L_g , et une

autre aux effets visqueux, L_{cap} . Les effets visqueux et gravitaires se révèlent négligeables lorsque L est petite devant L_{cap} ou L_g , car ils n'ont pas le temps d'avoir une forte influence sur les fronts au cours du séchage. Pour nos mèches partiellement saturées, nous effectuons des simulations sur des réseaux suffisamment grands pour avoir $L_g < L$.

Les travaux cités précédemment indiquent une bonne correspondance entre les structures de front et l'allure des cinétiques de séchage obtenues expérimentalement et numériquement. Cependant, les cinétiques de séchage des modèles numériques sont plus lentes que celles obtenues expérimentalement (voir par exemple [50] ou [69]). Ce décalage temporel s'explique par la présence de films liquides dûs à la géométrie carrée des liaisons ainsi qu'à la rugosité de la surface des micro-modèles réalisés expérimentalement, films que l'on retrouvera aussi dans des milieux réels. Ces films liquides accélèrent le séchage en maintenant un transport de liquide jusqu'à l'ouverture du milieu vers l'air extérieur, ce qui est nettement plus efficace que le transport de vapeur (lire par exemple [15] ou la thèse de Chauvet [21] sur l'effet des films liquides en évaporation).

Ainsi d'autres facteurs que la capillarité, la gravité ou la viscosité interviennent sur le déplacement de l'eau dans le milieu poreux. En effet, la géométrie interne du milieu et ses propriétés de surface vont aussi influencer la structure de l'interface. La structure des pores et l'angle de contact entre la phase liquide et la matrice solide, vont permettre ou inhiber le développement de films de coins. Lorsque les films sont présents, on peut distinguer trois zones dans le milieu poreux en cours de séchage : une zone sèche à proximité de l'interface où le milieu est totalement sec, une zone de transition où le milieu est partiellement saturé à cause de la présence des films et de l'interface hétérogène, et finalement une zone totalement saturée en liquide. Ces trois zones sont illustrées sur la figure 1.10.

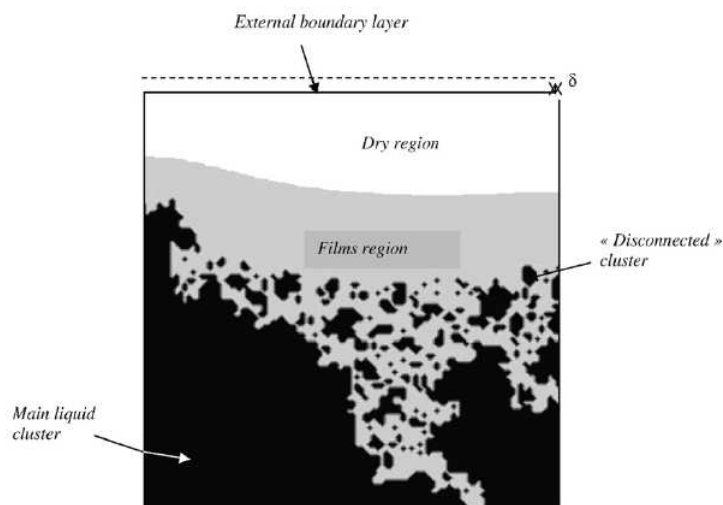


FIGURE 1.10.: Représentation de la zone de films au cours d'un séchage. Cette figure est extraite de l'article [69].

Les résultats des études citées précédemment montrent l'importance de la prise en compte des films dans le modèle de séchage, et le rôle majeur qu'ils peuvent jouer sur le transport du sel dans certains cas. Cependant, la zone de film n'a pas encore été implémentée dans nos modèles. Elle constitue une des perspectives à ce travail.

Les propriétés de surface (rugosité et angle de contact) peuvent aussi modifier la structure de l'interface. Les études de Chapuis et Prat [18], et Chraïbi et al. [22] ont montré l'influence de l'angle de contact entre la phase liquide et la phase solide sur la structure du front et sur les cinétiques de séchage. Les interfaces dans un milieu hydrophile et un milieu hydrophobe n'ont pas du tout les mêmes structures, l'hydrophobie du milieu tendant à lisser l'interface. L'angle de contact affecte aussi le drainage, en modifiant notamment la saturation résiduelle de la phase drainée (voir par exemple [91] et [94]). Dans le cadre de nos simulations, l'angle de contact réel entre la solution et le réseau n'a pas été pris en compte.

Facteurs influençant l'évaporation

Intéressons nous maintenant aux facteurs influençant le transport de vapeur dans le milieu poreux, que ce soit au cours du séchage ou lors d'une situation de mèche. Les conditions environnantes au milieu poreux vont fortement influencer l'évaporation, en particulier l'humidité relative, la température et le mouvement de l'air extérieur.

Les transferts thermiques doivent être pris en compte dans la majorité des situations de séchage industriel. En effet, l'augmentation de la température permet d'avoir des cinétiques de séchage du milieu nettement plus rapide qu'à température ambiante, ce qui explique pourquoi cette étape des procédés industriels est coûteuse en énergie. Dans nos configurations d'évaporation pour les problèmes de dégradation liée aux sels, les transferts thermiques peuvent aussi jouer un rôle important sur le transport du sel. Les cycles journaliers de température vont fortement influencer l'évaporation et la cristallisation au cours du temps. Néanmoins, dans une première approche et afin d'analyser en premier lieu uniquement les transports de masse, nous avons choisi de nous placer dans des situations d'évaporation isotherme à des températures ambiantes (de l'ordre de 20 °C). Nous serons donc en situation d'évaporation lente.

Lors des évaporations lentes, on peut supposer que le transport de vapeur dans le milieu poreux s'effectue uniquement par diffusion massique. La répartition de vapeur dans le réseau peut être calculée à partir d'un problème de diffusion de la pression partielle de vapeur, P_v :

$$\nabla \cdot (D_{v,eff} \nabla P_v) = 0 \quad (1.3)$$

où $D_{v,eff}$ est le coefficient de diffusion effectif de la vapeur dans la phase gazeuse du milieu. Le choix de l'utilisation de P_v plutôt qu'une fraction massique ou une

concentration de vapeur, est lié à la relation simple que l'on a entre P_v et l'humidité relative HR (que l'on peut mesurer expérimentalement) : $HR = \frac{P_v}{P_{v,sat}}$ où $P_{v,sat}$ est la pression de vapeur saturante. L'interface liquide-gaz fixe $P_v = P_{v,sat}$. A la surface du milieu poreux en contact avec l'air extérieur, on peut supposer l'existence d'une couche de diffusion externe, d'épaisseur δ . En δ , la pression de vapeur est supposée constante et égale à $P_{v,ext}$.

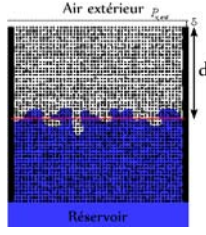
Sous ces conditions et en supposant que $P \gg P_v$, la densité moyenne de flux d'évaporation à l'interface, j_e s'exprimant en $kg.m^{-2}.s^{-1}$, dépend uniquement du gradient de P_v entre l'interface et l'ouverture du réseau. En supposant de plus que l'épaisseur de la couche de diffusion externe, δ , est nettement plus faible que la distance moyenne entre l'interface et l'ouverture du réseau, d , ce flux peut s'écrire :

$$j_e \sim \frac{D_{v,eff} M_v}{RT} \frac{(P_{v,sat} - P_{v,ext})}{d} \quad (1.4)$$

où M_v est la masse molaire de la vapeur, R la constant des gaz parfaits et T la température. A partir de cette relation, on constate que la densité de flux dépend donc de deux paramètres, $P_{v,ext}$ et d . Un air extérieur sec ($P_{v,ext} \ll P_{v,sat}$) favorise l'évaporation, en augmentant le gradient de P_v . De plus, lorsque l'interface est proche de l'ouverture du milieu (d petit), le flux d'évaporation est plus important¹. Cette dépendance génère une autre différence entre le séchage et la situation de mèche. Lors du séchage, l'interface recule peu à peu dans le milieu imposant une diminution de flux au cours du temps (induisant les différentes périodes de séchage citées précédemment). Tandis qu'en situation de mèche avec un front stabilisé, le flux d'évaporation reste constant au cours du temps. Cette différence aura un impact important sur le transport du sel, ce que nous allons analyser dans la section suivante 1.2.2.

Configuration étudiée

Pour résumer, un très grand nombre d'études expérimentales et numériques ont montré d'une part, la validité des méthodes discrètes basées sur la percolation d'invasion pour simuler le drainage et le séchage dans des réseaux de pores. D'autre part, elles ont mis en évidence l'influence de la capillarité, de la gravité, de la viscosité, de la structure interne des pores et des propriétés de surface sur la structure des fronts et sur les cinétiques de séchage. Nous avons choisi d'étudier une situation, où nous pouvons négliger les effets visqueux et où nous ne prenons pas en compte la présence de films. De plus, les transferts thermiques sont supposés négligeables et l'on se place en situation d'évaporation lente. Le cas du séchage n'est pas étudié. Nous nous sommes focalisés sur une situation de mèche où le front a été stabilisé par gravité. L'évaporation ne débute que lorsque l'équilibre entre gravité et capillarité est atteint. Le transport de l'eau sous forme liquide et sous forme vapeur sont résumés dans la figure 1.11.



1. Dans ce cas, la relation de l'équation 1.4 n'est plus valable. En effet, lorsque δ n'est plus faible devant d , il faut calculer la diffusion dans la couche limite avec le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, qui n'est plus négligeable.

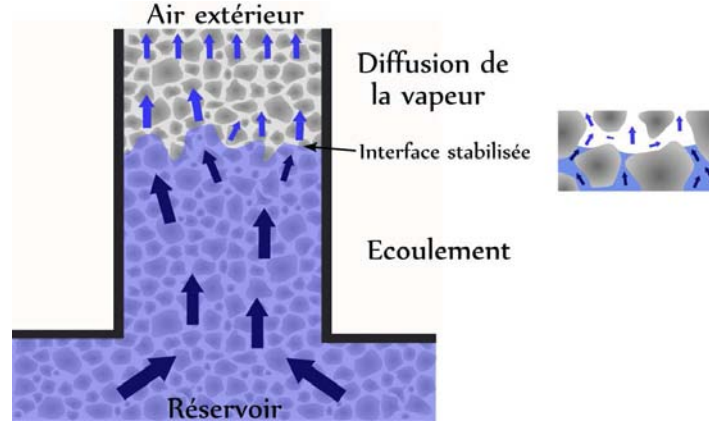


FIGURE 1.11.: Représentation de l'écoulement et de la diffusion de la vapeur en situation de mèche avec interface stabilisée.

L'évaporation à l'interface est fixée par la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. Cette évaporation entraîne une perte d'eau liquide au niveau du front. Pour compenser cette perte, un écoulement se met en place dans la phase liquide depuis le réservoir jusqu'à l'interface.

On peut se demander dans quelle mesure l'écoulement peut déstabiliser le front mis en place par l'équilibre capillaro-gravitaire. Dans le cas d'une évaporation lente à température ambiante et pour des tailles de pores supérieures au micron, les variations de pression résultant de l'écoulement se révèlent négligeables devant la répartition de pression hydrostatique qui fixe la position du front. On peut estimer ces variations de pression, \tilde{P} , à l'échelle d'un pore, l :

$$g_K \Delta \tilde{P} \simeq u \rho_e r_l^2 \quad (1.5)$$

où g_K est la conductance hydraulique du pore, u la vitesse moyenne de l'eau dans le pore, ρ_e la masse volumique de l'eau et r_l un rayon moyen de pore. La conductance hydraulique peut être approchée par :

$$g_K \sim \frac{\rho_e r_l^4}{32 \mu_e d_p} \quad (1.6)$$

avec μ_e la viscosité dynamique de l'eau et d_p la distance entre pores. La vitesse moyenne dans le pore est imposée par la densité de flux d'évaporation :

$$u = \frac{j_e}{\rho_e} \simeq \frac{D_{v,eff} M_v (P_{v,sat} - P_{v,ext})}{RT d} \quad (1.7)$$

où d est la distance entre le pore et l'air extérieur. Les variations de pression induites par l'écoulement s'écrivent donc :

$$\Delta \tilde{P} \sim \frac{32 \mu_e d_p D_{v,eff} M_v (P_{v,sat} - P_{v,ext})}{RT d \rho_e r_l^2} \quad (1.8)$$

Pour une évaporation maximale, c'est-à-dire un air extérieur totalement sec, et une distance de l'interface à l'air sec d'une taille de pore ($d = d_p$), on obtient des fluctuations de pression variant en $\frac{1}{r_l^2}$. Ces fluctuations sont de l'ordre de $6 e^{-5} Pa$ pour des pores de l'ordre du millimètre et de $0.6 Pa$ pour des pores de l'ordre de $10 \mu m$. Les fluctuations de pression liées à la gravité sont de l'ordre de $\rho_e g d_p$ soit $9.81 Pa$, ce qui est nettement supérieur à $\Delta \tilde{P}$ pour cette gamme de rayon moyen de pores. Par conséquent, pour les configurations choisies, la mise en place de l'écoulement provoqué par l'évaporation n'induit pas de déplacement de l'interface.

Après stabilisation du front, il sera possible de calculer la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse, puis d'en déduire les flux d'évaporation locaux, qui serviront ensuite comme condition à la limite pour le calcul de l'écoulement dans la phase liquide.

1.2.2 ... en présence de sels dissous

Comme cela a été indiqué précédemment, le sel ne peut se déplacer dans le milieu poreux que sous forme dissoute. Le transport du sel dissous se fait à la fois par diffusion massique et par advection.

A l'échelle du pore, l'équation de transport du sel se résume à :

$$\frac{\partial(\rho_s c)}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\vec{\mathbf{u}} \rho_s c)}_{\text{advection}} - \underbrace{\nabla \cdot (D_s \rho_s \nabla c)}_{\text{diffusion}} = 0 \quad (1.9)$$

où c est la fraction massique de sel dissous dans la solution saline, ρ_s est la masse volumique de la solution, $\vec{\mathbf{u}}$ la vitesse de la solution et D_s le coefficient de diffusion du sel dans l'eau. Lorsque que le sel est dilué dans la solution saline ($c \ll 1$), ρ_s peut être assimilée à la masse volumique de l'eau et supposée constante. L'équation devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{\mathbf{u}} c) - \nabla \cdot (D_s \nabla c) = 0 \quad (1.10)$$

Lorsque le sel n'est pas dilué dans la solution, la concentration en sel modifie les propriétés physiques de la solution (masse volumique, pression partielle de vapeur à l'équilibre [29], [74], angle de contact [89]), ce qui ajoute un couplage supplémentaire entre le transport de vapeur, l'écoulement et le transport du sel. Cependant même pour une solution non-diluée, il est possible de négliger ce couplage lorsque les variations de concentration n'induisent pas ou peu de variations des propriétés physiques de la solution. Au cours des études présentées dans cette thèse, nous avons choisi de nous placer dans des configurations où la concentration initiale en sel est proche de la saturation. Ainsi, les variations de masse volumique ou de pression partielle de vapeur à l'équilibre sont négligeables.

Revenons à l'équation de transport au niveau du pore. A cette échelle, il est possible

d'introduire un nombre de Péclet local (ou microscopique) comparant le transport par advection à celui par diffusion. Il est défini de la façon suivante :

$$Pe_l = \frac{ul}{D_s} \quad (1.11)$$

où l est une longueur caractéristique du pore. Lorsque $Pe_l \gg 1$, l'advection est prédominante devant la diffusion, et inversement lorsque $Pe_l \ll 1$. Dans notre configuration, Pe_l est toujours inférieur à 1 (transport diffusif prédominant), ce qui va nous permettre de négliger la dispersion à l'échelle supérieure.

Si on s'intéresse maintenant au transport du sel à l'échelle macroscopique, en négligeant une nouvelle fois les variations de ρ_s et sous certaines hypothèses simplificatrices, l'équation 1.10 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial(\epsilon C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V} C) - \nabla \cdot (\epsilon D_{s,eff} \nabla C) = 0 \quad (1.12)$$

où C est la concentration en sel à l'échelle macroscopique, ϵ la porosité du milieu poreux, \vec{V} la vitesse de Darcy et $D_{s,eff}$ un coefficient de diffusion effectif. Il est possible de définir un nombre de Péclet macroscopique faisant intervenir la vitesse de Darcy de la solution et le coefficient de diffusion effectif :

$$Pe_L = \frac{VL}{\epsilon D_{s,eff}} \quad (1.13)$$

La vitesse de Darcy est imposée par le flux global d'évaporation à l'interface. Ainsi selon l'intensité de l'évaporation, l'advection sera plus ou moins importante vis à vis de la diffusion dans le milieu poreux.

L'influence de Pe_L peut être illustrée sur un exemple simple. Prenons une situation de mèche 1D de longueur L . On suppose que la concentration en sel en entrée de domaine ($z = 0$) est constante et égale à la concentration initiale en sel dans la mèche :

$$\forall t \geq 0, C(0, t) = C_0 \quad (1.14)$$

$$\forall z \in [0, L], C(z, 0) = C_0 \quad (1.15)$$

où z est la variable spatiale et C_0 la concentration en sel initiale.

Le sel est transporté par la solution jusqu'à l'interface où a lieu le changement de phase liquide-gaz. De l'eau passe sous forme vapeur, mais le sel reste bloqué dans la phase liquide, l'interface agissant comme une paroi pour les ions. La condition à la limite à l'interface pour le transport du sel est donc une condition de flux nul :

$$VC - \epsilon D_{s,eff} \frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{en } z=L \quad (1.16)$$

Avec ces conditions aux limites, pour un problème 1D et en régime stationnaire, l'équation 1.12 a une solution analytique simple qui s'écrit :

$$C(z) = C_0 e^{Pe_L \frac{z}{L}} \quad (1.17)$$

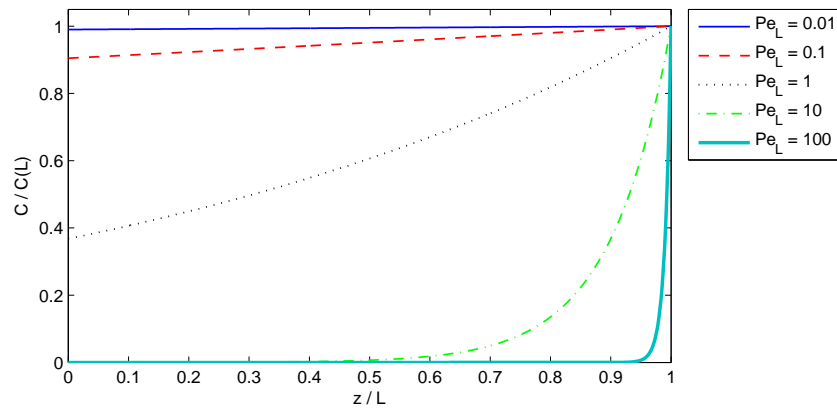


FIGURE 1.12.: Profils de concentration adimensionnés pour différents Pe_L .

En fonction de la valeur de Pe_L , l'allure des profils de concentration varie fortement. Sur la figure 1.12, les évolutions de $\frac{C}{C(L)}$ sont tracées pour plusieurs valeurs de Pe_L .

Lorsque $Pe_L \leq 1$, la concentration moyenne dans le milieu poreux évolue linéairement depuis l'entrée jusqu'à l'interface. Lorsque $Pe_L \gg 1$, le profil devient de type exponentiel : C vaut C_0 partout excepté dans la région proche de l'interface. De plus, la valeur maximale de la concentration augmente exponentiellement avec Pe_L . Lorsque l'advection prédomine, l'accumulation en sel est plus conséquente car la diffusion n'est plus suffisante pour ré-homogénéiser la concentration. Cet exemple simple illustre la forte dépendance de la distribution de la concentration dans le milieu avec le Pe_L . Ainsi la taille du domaine, les conditions d'évaporation et la porosité du milieu vont affecter le transport du sel en modifiant le rapport entre advection et diffusion effective, comme illustré dans la figure 1.13.

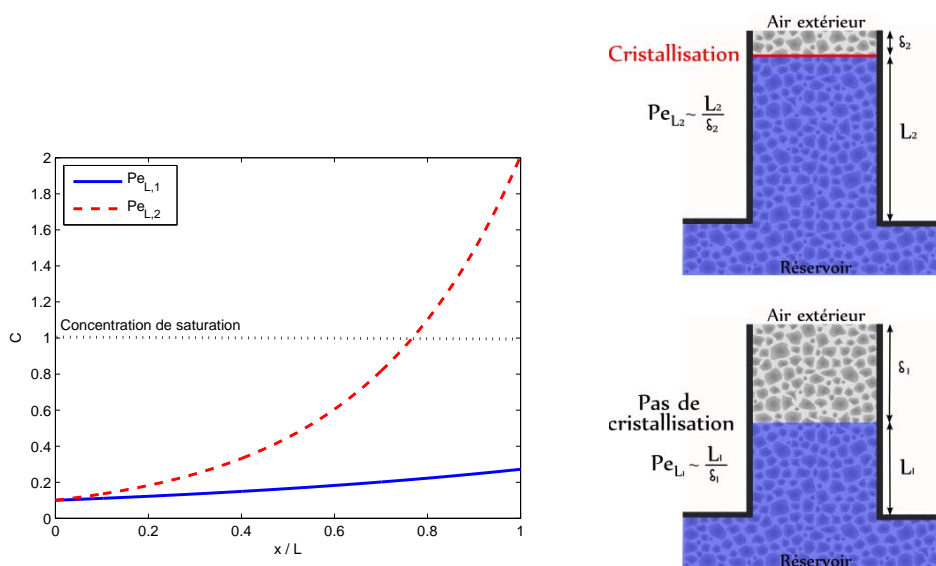


FIGURE 1.13.: Exemples de profils de concentration moyenne pour des situations de mèches partiellement saturées.

Cette solution analytique indique aussi que pour cette configuration, la cristallisation ne peut se faire qu'à l'interface. Ainsi prédire la position de l'interface en situation de mèche permet de savoir où la cristallisation peut potentiellement avoir lieu. En 1982, Lewin [54] proposait déjà un modèle simple pour prédire la localisation de la cristallisation lors de remontées capillaires dans des constructions. Ce modèle s'appuie sur l'équilibre en la perte d'eau par évaporation et l'apport d'eau dans le milieu poreux, considéré comme un capillaire de rayon équivalent au rayon moyen de la distribution de taille de pore du milieu. L'interface est stabilisée au point où l'évaporation est compensée par l'apport d'eau liquide. Dans son article, Lewin ne modélise pas le transport du sel, se focalisant simplement sur le positionnement de l'interface qui est le lieu potentiel de la cristallisation.

Depuis, des modèles plus complets ont été mis en place. Puyate et al. ont notamment calculé une solution analytique approchée du problème de transport du sel en situation de mèche pour des bétons et pour de Pe_L élevés [73], [72]. Leur solution analytique est comparée à des résultats expérimentaux et numériques, et donne un bon accord excepté dans la région de l'interface. En effet, leur modèle 1D assimile l'interface hétérogène à une surface plane, expliquant la mauvaise estimation de la répartition de la concentration dans cette région. Ces résultats motivent fortement notre étude à l'échelle du réseau de pores, où nous allons prendre en compte ces hétérogénéités.

Dans [74], ils prennent en compte la diminution du flux d'évaporation causée par l'augmentation de la concentration en sel. Les résultats de ce nouveau modèle indiquent que ce couplage ne peut être négligé pour le transport de $NaCl$, en particulier si les concentrations initiales sont faibles, ce qui ne sera pas notre cas.

D'autres modèles de transport ionique sont disponibles dans la littérature. A l'échelle du pore, Camassel et al. ont développé un modèle de transport d'ions dans des capillaires de section circulaire et carrée (présence de films de coin) [15]. Ils illustrent le fort impact des films sur le transport du sel. Les auteurs montrent que ces films induisent un décalage spatial de la localisation de la cristallisation (plus proche de l'ouverture), ainsi qu'un décalage temporel (cristallisation plus rapide), que pour un capillaire sans film.

A l'échelle macroscopique, Pel, Huinink et al. se sont intéressés au cas du séchage dans un milieu poreux. Dans [43], ils présentent un modèle 1D du transport du sel qu'ils souhaitent valider par comparaison avec des profils de concentration et de saturation obtenus par résonance magnétique nucléaire (RMN) ([65], [63], [64], [76], [66]). Cette technique d'imagerie non-intrusive permet d'extraire la concentration moyenne en ion Na^+ et la saturation en eau sur une section de l'échantillon imagé. Elle se révèle donc être un outil intéressant pour suivre l'évolution de la concentration en sel à l'échelle macroscopique. Plus récemment, [42], Guglielmini et al. ont développé un modèle 1D plus général basé sur le modèle proposé par Huinink et al. en 2002. Leur étude porte un intérêt particulier à l'évolution de la concentration

maximale, afin de pouvoir prédire sous quelles conditions la cristallisation va avoir lieu.

Il existe d'autres méthodes expérimentales pour obtenir la concentration en sel en solution, cependant peu d'entre elles permettent un suivi in-situ de la concentration en sel dans le milieu poreux. A l'échelle d'un capillaire ou d'une cellule de Hele-Shaw, il est possible de mettre en place des méthodes optiques ou des relevés conductimétriques pour obtenir la concentration. Les méthodes optiques se basent sur la variation d'indice de réfraction de la solution en fonction de sa concentration en sel (méthode Schlieren [26], michelson) ou substituent le sel à un colorant dont les variations de concentration modifient l'absorptivité de la solution (ex : fluorescéine). Les relevés de conductivité de la solution peuvent aussi nous donner accès à la concentration en sel [51]. Par ailleurs, Shokri et al. ont effectué des relevés de concentration et de distribution de phase dans un empilement de sable à l'aide d'un synchrotron à rayon X [97]. Cette technique se base sur le fait que la présence de sel dissous en solution atténue les rayons X. Les résultats obtenus sont relativement proches des ceux donnés par le modèle de Guglielmini et al. Au laboratoire, après quelques essais préliminaires dans des capillaires, la micro-tomographie à rayon X semble aussi fournir une autre possibilité de connaître la concentration en sel dans un milieu poreux. Néanmoins, l'ensemble de ces techniques ne donne pas accès à tout instant au champ de concentration local dans un milieu poreux, qu'il soit 2D ou 3D. De plus, ces méthodes ne sont pas forcément simples à mettre en place. Actuellement, pour analyser les transports à l'échelle du réseau de pores, il est donc utile de se tourner vers des méthodes numériques.

A notre connaissance, la méthode des réseaux de pores n'a jamais été utilisée jusqu'à présent pour simuler la situation de mèche ou de séchage en présence de sel dissous. Nous détaillons cette technique dans la section suivante.

1.2.3 Méthode des réseaux de pores

Au cours de cette thèse, nous avons développé plusieurs algorithmes de calcul utilisant la méthode des réseaux de pores pour simuler les transports prenant place lors de l'évaporation dans une mèche. Cette technique est une approche discrète de modélisation du milieu poreux et des transports. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode car elle permet de palier les problèmes des modèles macroscopiques dans la région proche de l'interface. Les simulations sur réseaux de pores nous permettent de prendre en compte les hétérogénéités de l'interface, ainsi que les hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux.

La première étape consiste à modéliser la géométrie du milieu poreux. A la petite échelle, la structure complexe du milieu poreux peut être considérée comme un ensemble de constriction et de pores connectés les uns aux autres de façon aléatoire. Cet espace des pores peut être simplifié par un réseau, où les pores sont connectés par des liaisons de géométrie fixée. La géométrie du milieu reste encore assez com-

plexe, le nombre de coordination de chaque pore étant variable. Une nouvelle étape consiste alors à idéaliser la géométrie par un réseau régulier, où chaque pore est localisé sur un noeud d'un quadrillage régulier et connecté à un nombre fixe de voisins par des liaisons. Sur la figure 1.14 ces deux étapes simplificatrices sont schématisées pour un milieu poreux 2D.

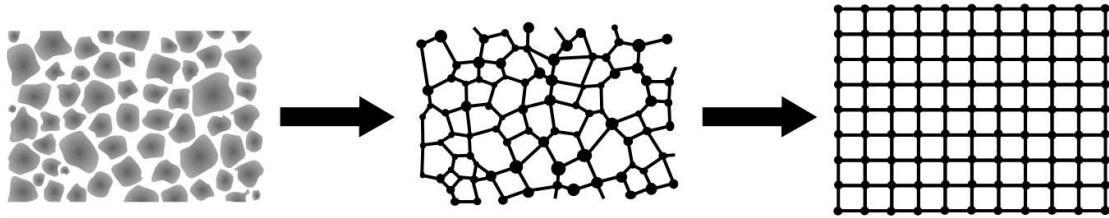


FIGURE 1.14.: *Représentation 2D d'un milieu poreux et de sa modélisation en réseau de pore régulier.*

Dans notre cas, les géométries utilisées sont de type réseau de pores régulier en 2D et 3D. Dans une première approche, ce type de réseau est suffisant pour analyser les mécanismes de transport. Ajouter de la complexité à la géométrie devient nécessaire si l'on souhaite faire des comparaison directe avec un milieu poreux réel.

Après avoir généré les géométries, il est nécessaire de modéliser les différents transports : diffusion de la vapeur, écoulement et transport du sel. Le réseau discrétise spatialement le milieu poreux. Chaque pore constitue une maille du calcul. Afin de calculer la valeur de chaque variable en tout pore du réseau, les équations de transport à l'échelle microscopique doivent donc être discrétisées.

Deux situations différentes ont été modélisés par cette méthode. La première est la situation de mèche verticale 3D et totalement saturée présentée dans la partie II. Un code 3D a été implémenté pour simuler les transports dans la phase liquide (écoulement et transport du sel). La seconde porte sur le cas des mèches partiellement saturées avec fronts stabilisés. Cette situation est étudiée en 2D dans la partie III de la thèse. Ce deuxième code permet de générer des fronts stabilisés par drainage capillaro-gravitaire par la technique de percolation d'invasion en gradient, puis d'y calculer les différents transports (diffusion de la vapeur, écoulement et transport du sel). Ces différents algorithmes sont présentées dans l'annexe A.

1.3 PROCESSUS DE DÉGRADATION LIÉS À LA PRÉSENCE DE SELS

L'évaporation ou les changements de température peuvent amener les sels dissous à cristalliser. Comme nous l'avons décrit précédemment l'évaporation génère une accumulation de sels à l'interface et éventuellement leur cristallisation. De même, une baisse de température dans le milieu poreux induit une diminution de la solubilité des sels et donc une cristallisation lorsque la concentration dépasse la concentration de saturation (généralement, il peut y avoir sursaturation puis cristallisation). Lorsque la cristallisation intervient à la surface du milieu poreux (formation d'efflorescences), elle ne contraint pas la matrice solide et ne provoque que peu de détérioration ([54], [77]). Dans le cas d'une cristallisation interne au milieu (formation de subflorescences, parfois appelées crypto-florescences), les contraintes exercées sur la matrice solide sont liées à la croissance du cristal au sein des pores. Ces dernières peuvent être importantes et provoquer à terme la détérioration du milieu.

1.3.1 A l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, les dégradations dues aux sels peuvent prendre différentes formes. Le matériau peut par exemple s'effriter (*flacking, spalling*), ou être réduit en poudre (*powdering*). Des alvéoles peuvent se créer à sa surface (*honeycombs*) [78]. A une échelle plus grande, les alvéoles sont appelés "tafoni" et correspondent à des dommages formant des cavités dans la roche. Dans leur livre [35], Goudie et Viles décrivent ces dégradations et donnent des théories sur les mécanismes amenant à leur formation, notamment pour les "tafoni". La figure 1.15 illustre ces différents type de dégâts pouvant être générés par l'action du sel.



Ecaillement⁴



Désagrégation



Alvéolisation

Roche volcanique (Nouvelle-Zélande)



Tafoni

Roccia dell'Orso (Sardaigne)⁵

FIGURE 1.15.: *Exemples de dégradations liées à l'action des sels.*

De nombreux articles portent sur des bâtiments, monuments, sculptures ou fresques en proie à l'action des sels (voir par exemple [17], [112], [4], [103], [30]). Le second chapitre du livre de Goudie et Viles [35] donne aussi une multitude d'exemples de cas d'étude dont le sphinx de Giza, la cité caravanière nabatéenne de Pétra, ou encore le centre historique d'Oxford. Les dégâts provoqués sur les routes ou les constructions ont un impact économique important, néanmoins cela est d'importance moindre devant la détérioration et la perte de sites historiques vieux de plusieurs siècles telle que la cité médiévale de Rhodes en Grèce, ou de plusieurs millénaires comme la cité de Pétra en Jordanie (cf figure 1.16).

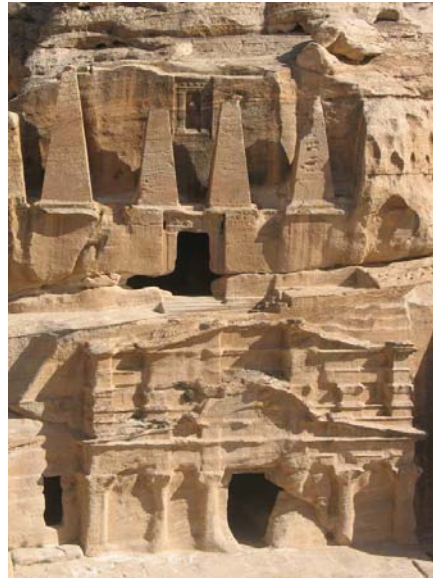
Ces deux situations illustrent les dégradations de la pierre sous l'action des sels et du vent, et montrent toute la complexité que peut représenter l'analyse des détériorations à l'échelle du monument. La difficulté provient à la fois de la géométrie du monument ainsi que des conditions environnementales instables en température, en humidité et en apport d'eau ou de sel. Ces deux exemples servent de cas d'étude pour confronter les modèles et théories de mécanisme de dégradation [103]. Malheureusement, aucune mesure de conservation ou de prévention ne peut être prise pour empêcher ou ralentir le processus de détérioration de ces sites.

4. Image de Neil Grieve(Copyright 1996).

5. Image google.

6. Image google.

7. Celle de la cité de Pétra provient du site : <http://webserver.lih.rwth-aachen.de>.

Rhodes, Grèce⁶Pétra, Jordanie⁷**FIGURE 1.16.:** *Sites exposés à l'action des sels et du vent.*

1.3.2 A l'échelle microscopique

À l'échelle du pore, les processus amenant à la détérioration des milieux poreux ne sont pas encore complètement compris. Diverses théories ont été avancées depuis les travaux de Thomson en 1860. Nous allons présenter brièvement les mécanismes de dégradations à l'échelle du pore, en particulier la cristallisation et l'hydratation des cristaux. Dans les deux cas, la croissance des cristaux génère des contraintes sur la matrice solide du milieu poreux. Lorsque la contrainte exercée par le cristal devient supérieure à ce que peut supporter la matrice, cette dernière se détériore. Si les détériorations prennent place sur une zone importante [85], peu à peu, elles engendrent les détériorations décrites précédemment à l'échelle macroscopique (figure 1.15). Selon la nature des sels dissous et du milieu poreux, les dégâts occasionnés seront plus ou moins importants. Les dégradations d'un milieu poreux sont liées à différents mécanismes que nous allons décrire brièvement dans les paragraphes suivants.

Cristallisation

La cristallisation est un premier mécanisme de dégradation. Elle est généralement mise en évidence expérimentalement en effectuant des expériences sur des milieux poreux saturés par une solution saline de sel n'ayant pas de forme hydratée (ex : le chlorure de sodium, $NaCl$). Notons que la totalité de notre étude porte sur le transport et la cristallisation du $NaCl$, car ce sel possède justement l'avantage de ne pas s'hydrater et d'avoir une solubilité peu dépendante de la température, tout en étant présent dans un grand nombre de situations réelles de dégradations. Dans la réa-

lité, plusieurs sels sont généralement présents lors des processus de détériorations. Ces mélanges de sels ajoutent une complexité supplémentaire aux phénomènes de transport. Dans une première approche, nous avons choisi de travailler uniquement avec du chlorure de sodium pour ses différents avantages cités précédemment.

Lorsque la cristallisation a lieu à la surface du milieu poreux, les dégâts occasionnés sont généralement peu importants et se limitent à la surface du matériau. Néanmoins, si la surface du milieu poreux se révèle être de la peinture et plus particulièrement une fresque, les efflorescences peuvent avoir un effet désastreux, entraînant la dégradation de l'oeuvre d'art (cf [113]). Comprendre quels sont les facteurs qui vont favoriser la cristallisation et influencer la localisation des efflorescences prend alors toute son importance. Il s'agit d'un des objectifs de la thèse.

Les efflorescences peuvent se former suite à une cristallisation induite par un apport de sel depuis le milieu poreux, situation que nous allons étudier, ou par un phénomène de creeping depuis une source extérieure de solution saline (voir par exemple [106] et [46]). Ces efflorescences peuvent avoir différentes structures : compacte et ramifiée [27], fibreuse [87], [96], ou encore former une sorte de croûte à la surface du milieu poreux.

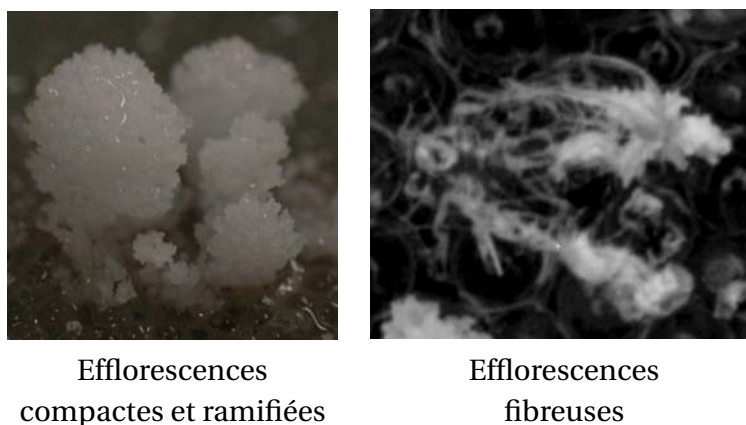


FIGURE 1.17.: Photographies de deux structures d'efflorescences.

La croissance des cristaux au sein du matériau est nettement plus destructrice. Une des théories expliquant la dégradation de la matrice poreuse est l'existence d'une pression de cristallisation exercée lors de la croissance de la subflorescence dans le pore. Cette théorie remonte à Thomson en 1860 et plus récemment à Correns (milieu du siècle dernier), qui a proposé une définition de cette pression de cristallisation d'un point de vue thermodynamique (lire par exemple l'article de Flatt et al. [32] traduisant et commentant l'article de Correns et Steinborn de 1939 [25], ou encore celui de Correns de 1949 [24]) :

$$P = \frac{RT}{v} \ln \left(\frac{c}{c_{sat}} \right) \quad (1.18)$$

où P est la pression de cristallisation, v le volume molaire du cristal, c la concentration de la solution entourant le cristal et c_{sat} la concentration de saturation. Cette pression de cristallisation augmente avec le degré de sursaturation de la solution (soit la concentration c de la solution). Les travaux de Correns précisent que pour qu'un cristal puisse croître lorsqu'il est soumis à une pression extérieure, un film liquide doit exister entre le cristal et la paroi de l'objet exerçant la pression, comme illustré par la figure 1.18.

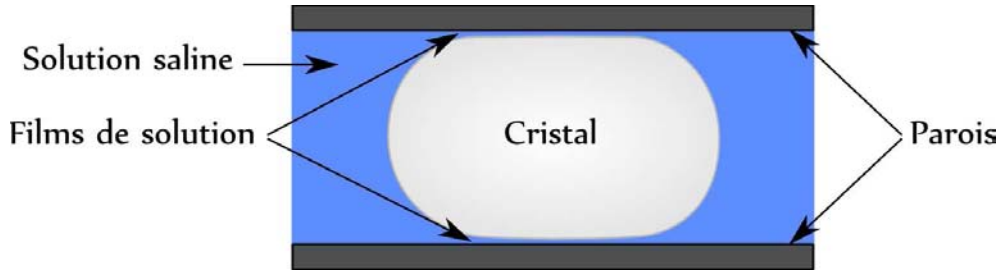


FIGURE 1.18.: Schématisation de la cristallisation dans un pore.

Ce film de liquide permet l'échange d'ions entre le cristal et la solution, et donc la croissance du cristal vers les parois. Certains points de cette étude sont remis en question par Flatt et al. dans [32], qui expliquent les erreurs commises au cours de l'étude de Correns et Steinborn, comme par exemple le fait que l'équation ne soit valide que pour un cristal monomoléculaire, alors que leur expérience est réalisée avec un cristal formé de 4 ions (ce qui modifie la pression de cristallisation). Pour être valide, l'équation précédente doit faire intervenir le nombre d'ions formant le sel, n , et s'écrit de manière approchée (cf [32]) :

$$P = n \frac{RT}{v} \ln \left(\frac{c}{c_{sat}} \right) \quad (1.19)$$

Ces auteurs précisent aussi les améliorations qui ont été faites depuis sur la thermodynamique de la cristallisation.

Scherer dans son article [85], propose un état de l'art de la théorie de la cristallisation dans les pores et montre que d'autres facteurs que la sursaturation influencent les contraintes exercées par la cristallisation. Ces facteurs sont notamment, la taille des pores, les énergies de surface entre le sel et la solution, le sel et la paroi, la solution et la paroi. Dans son étude de 2004 [84], il a ensuite appliqué cette théorie à plusieurs situations différentes : remontée capillaire et évaporation, cycle d'imbibition/séchage et hydratation du béton, expliquant pour chaque cas quelles sont les causes des supersaturations, de la pression de cristallisation et détaillant aussi où la cristallisation va prendre place préférentiellement.

En 2005, Steiger propose lui aussi un état de l'art sur la pression de cristallisation dans ces articles de 2005 [99] et [100], et montre l'influence de la taille des pores sur cette pression de cristallisation. Les contraintes sont importantes lorsque la cristallisation prend place dans des pores de grande taille, mais connectés à des pores de petite taille (cf figure 1.19).

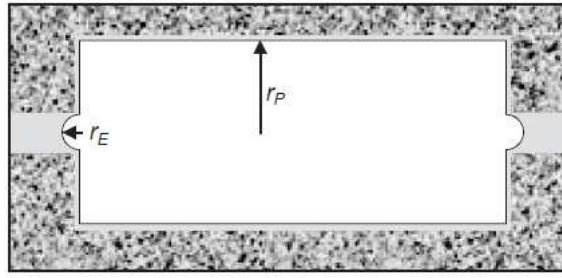


FIGURE 1.19.: Schématisation de la cristallisation dans un pore de grande taille avec des pores confinés. Schéma extrait de la figure 6 de l'article de Steiger [100].

Cette configuration favorise d'une part la formation de gros cristaux dont la pression de cristallisation est importante de part la taille du cristal. De plus, lorsque le cristal commence à croître dans les pores voisins, leur taille réduite impose des pressions de cristallisation encore plus grande (la pression de cristallisation étant inversement proportionnelle au rayon des pores).

Récemment, Noiriel et al. ont effectué une étude expérimentale de dégradation de différents milieux poreux par du $NaCl$ en situation de mèche partiellement saturée et totalement saturée [61]. Leur étude met en évidence d'une part l'influence importante des caractéristiques du milieu poreux sur la localisation de la cristallisation (subflorescence ou efflorescence) en fonction de la localisation de l'interface, du fait que la cristallisation prenne place à l'interface liquide-gaz. D'autre part, leur travaux illustrent aussi le potentiel destructeur du $NaCl$ lorsque la cristallisation prend place à l'intérieur du milieu poreux, ce qui en fait un bon exemple de l'action de la pression de cristallisation. Ces résultats s'opposent aux résultats de nombreuses autres études indiquant que le $NaCl$ génère peu de dégâts au cours des expériences en laboratoire (cf [77], [6]), alors qu'il est généralement présent lors des processus de détérioration réels (voir par exemple [103]).

Hydratation des cristaux

De très nombreuses études utilisent d'une part, le $NaCl$, sel anhydre à des températures ambiantes, afin d'étudier l'influence de la cristallisation sur la matrice poreuse. D'autre part, les auteurs font généralement la comparaison avec un sel pouvant s'hydrater, par exemple du Na_2SO_4 , pour étudier l'influence du processus d'hydratation. Citons les travaux expérimentaux de Kwaad [48], de Rodriguez-Navarro et al. [77], de Benavente et al. [6], de Scherer [84] et ceux de Shahidzadeh-Bonn et al. [92], ainsi que les travaux théoriques de Flatt [31].

Le Na_2SO_4 et sa forme hydratée $Na_2SO_4 - 10H_2O$ sont souvent utilisés en laboratoire en raison de leur pouvoir destructeur. Les diverses études citées précédemment indiquent toutes des dégâts nettement plus conséquents lorsque les milieux sont en présence de ce sel. Certains justifient ces dommages importants par l'existence d'une pression d'hydratation, liée à l'hydratation. L'hydratation produit une

augmentation du volume du cristal qui induirait des pressions importantes sur la paroi de pores. Ce processus serait plus destructeur que la pression de cristallisation.

Néanmoins, Rodriguez-Navarro et Doehne remettent en cause cette idée de pression d'hydratation. Au cours de leur expériences d'évaporation, les échantillons n'ont pas subi de ré-imbibition et pourtant les deux formes de cristaux, anhydre et hydraté, sont présents à la fin des expériences. Il en est de même pour Shahidzadeh-Bonn et al., qui ont montré que lors de la phase d'imbibition, le sulfate de sodium anhydre se dissout puis se re-cristallise en mirabilite. Le cristal ne s'hydrate donc pas directement.

1.3.3 Autres mécanismes de détérioration des milieux

Différentes réactions entre les ions et le milieu poreux peuvent aussi prendre place et avoir un impact chimique sur la matrice et la modifier. Un exemple classique de détérioration chimique est l'attaque du béton par des sulfates. La dilatation thermique différentielle ([23] cité par [35]) et la dilatation hydrique des cristaux déjà formés sont deux autres propositions contestées de mécanisme de contrainte sur la matrice poreuse.

D'autres facteurs que la présence de sels détériorent les milieux poreux. Price les décrit dans sa revue de 1996 [71], ainsi que Camuffo dans son article de 1995 [16] : attaques acides (pollution atmosphérique des produits de la combustion du pétrole), micro-organismes, végétation, érosion mécanique, abrasion sable, impact du gel sont tous des mécanismes de dégradation des roches et des matériaux.

Généralement, un milieu poreux se détériore sous l'action de différents mécanismes qui peuvent être couplés (cf chapitre 5 de [35]). Par exemple, l'érosion costale est due à la fois à l'action des sels et à l'érosion mécanique. Les dégradations hivernales sont le résultat de l'action combinée des sels et du gel... Les exemples de détérioration des cités de Rhodes et de Pétra sont aussi le résultats d'un mécanisme de dégradations couplées (voir les photographies de la figure 1.16), illustrant toute la complexité des phénomènes de détérioration.

1.4 OBJECTIFS DE LA THÈSE

Les enjeux de l'étude des processus de détérioration des milieux poreux par l'action des sels sont importants tant d'un point de vue économique, culturel qu'humain. De nombreux points ne sont pas encore élucidés sur les mécanismes amenant à la détérioration des milieux poreux par le sel, tant sur les origines, le transport du sel, la cristallisation et les contraintes qu'elle exerce.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons apporter notre contribution à la compréhension des processus de transport qui prennent place lors de l'évaporation, ainsi que sur la localisation de la cristallisation. Nous souhaitons comprendre les interactions entre transports et cristallisation. Nous nous plaçons donc à la deuxième étape du processus général et à la frontière avec l'étape de dégradation, comme illustré par la figure 1.20.

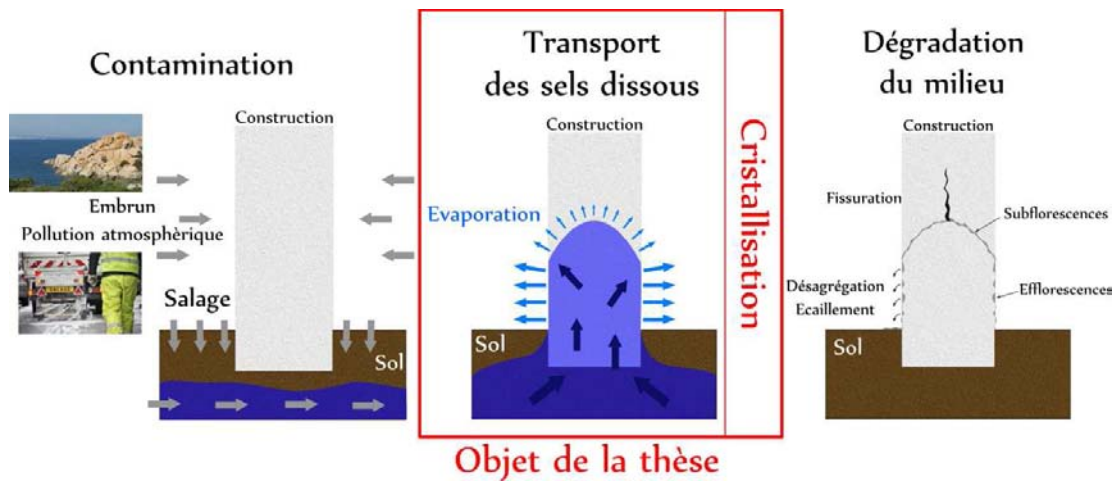


FIGURE 1.20.: *Etapes du mécanisme de détérioration des milieux poreux sont l'action des sels. La photographie du bord de mer est de V. Duval, celle sur le salage de F. Scheiber.*

Au cours de cette thèse, l'évaporation, le transport du sel et la cristallisation, sont étudiés expérimentalement et numériquement dans des situations de mèches saturées et partiellement saturées. Comme cela a été montré par Rodriguez-Navarro et Doehne [77], la position de l'interface, les conditions environnementales et les caractéristiques du milieu poreux sont les facteurs clés pour comprendre où va avoir lieu la cristallisation (externe ou interne), pour déterminer la sursaturation et par conséquent les contraintes qui vont ensuite s'exercer sur la matrice solide. De même, ces divers facteurs influencent fortement les différents transports qui prennent place au cours de l'évaporation en présence de sel dissous. Nous nous intéressons uniquement à l'aspect transport des processus.

Les objectifs de cette étude sont notamment :

- analyser les différents phénomènes de transport prenant place lors d’une évaporation d’eau salée sur une interface stabilisée (quelle soit externe ou interne au milieu poreux),
- observer l’influence de la cristallisation sur ces différents transports,
- à l’inverse, observer l’influence des différents transports sur la cristallisation (localisation, temps d’apparition et structure) et ce en modifiant les conditions d’évaporation et les propriétés du milieu poreux,
- comprendre et modéliser le phénomène de cristallisation discrète que l’on peut observer sur ces interfaces stabilisées.

Pour cela, nous avons mis en place différentes expériences et développé plusieurs outils numériques, qui vont être présentés dans les chapitres suivants ainsi que dans l’annexe A.

Les hypothèses de travail sont les suivantes. Nous menons notre étude sur des milieux poreux capillaires, en présence de gravité, où les effets visqueux peuvent être négligés. L’évaporation n’est régie que par le transport massique de vapeur (effets thermiques négligés). De plus, nous allons travailler avec des concentrations en sel proches de la concentration de saturation, afin de supposer constantes les propriétés physiques de la solution salines. Il sera possible de découpler en partie les différents transports et de se limiter à des calculs stationnaires pour le transport de la vapeur et l’écoulement induit par l’évaporation. Par ailleurs, la thermodynamique de la cristallisation et la mécanique des contraintes exercées sur la matrice solide ne sont pas l’objet de notre étude et ne sont donc pas prises en compte aux cours de nos travaux. De même qu’aucune réaction de précipitation n’est prise en compte dans le transport du sel, les calculs s’arrêtant à l’instant de la première cristallisation.

NOMENCLATURE

Symboles romains

Bo	Nombre de Bond, $(-)$
Ca	Nombre capillaire, $(-)$
C	Concentration en sel à l'échelle macroscopique, (g/g de solution)
c	Concentration en sel à l'échelle du pore, (g/g de solution)
D_s	Coefficient de diffusion du sel dans l'eau, $(m^2.s^{-1})$
$D_{s,eff}$	Coefficient de diffusion effectif du sel dans le réseau, $(m^2.s^{-1})$
$D_{v,eff}$	Coefficient de diffusion effectif de la vapeur dans le réseau, $(m^2.s^{-1})$
d	Distance moyenne entre l'interface et l'ouverture du réseau, (m)
d_l	Diamètre moyen des liaisons, (m)
d_p	Distance entre pores, (m)
g	Gravité, $(m.s^{-2})$
g_K	Conductance hydraulique, $(kg.Pa^{-1}.s^{-1})$
HR	Humidité relative, $(-)$
j_e	Densité de flux d'évaporation, $(kg.m^{-2}.s^{-1})$
L	Longueur caractéristique du réseau, (m)
L_{cap}	Longueur caractéristique associée aux effets capillaires, (m)
L_g	Longueur caractéristique associée aux effets gravitaires, (m)
l	Longueur caractéristique du pore, (m)
M_v	Masse molaire de la vapeur, $(kg.mol^{-1})$
n	Nombre d'ions formant un sel, $(-)$
P	Pression, (Pa)
\tilde{P}	Fluctuations de pression dues à l'évaporation, (Pa)
Pe_L	Nombre de Péclet global, $(-)$
Pe_l	Nombre de Péclet à l'échelle du pore, $(-)$
P_v	Pression partielle de vapeur dans l'air, (Pa)
R	Constante des gaz parfaits, $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
r_l	Rayon moyen des liaisons, (m)
T	Température, (K)
t	Variable temporelle, (s)
u	Vitesse moyenne de la solution dans le pore, (K)
\vec{u}	Vitesse de la solution à l'échelle du pore, $(m.s^{-1})$
\vec{V}	Vitesse de Darcy, $(m.s^{-1})$
\bar{V}	Vitesse de filtration moyenne, $(m.s^{-1})$
v	Volume molaire, $(m^3.mol^{-1})$
z_f	Altitude moyenne du front, (m)
z	Coordonnée spatiale, (m)

Symboles grecs

δ	Epaisseur de la couche externe de diffusion, (m)
ϵ	Porosité du milieu, ($-$)
μ_e	Viscosité dynamique de l'eau, ($Pa.s$)
ρ	Masse volumique, ($kg.m^{-3}$)
ρ_e	Masse volumique de l'eau, ($kg.m^{-3}$)
ρ_s	Masse volumique de la solution saline, ($kg.m^{-3}$)
σ	Tension de surface, ($N.m^{-1}$)
θ	Angle de contact entre l'eau et la phase solide, (rad)

Indices

<i>atm</i>	atmosphérique,
<i>eff</i>	effectif,
<i>ext</i>	extérieur,
<i>res</i>	réservoir,
<i>sat</i>	saturation.

DEUXIÈME PARTIE

MILIEUX POREUX SATURÉS

CROISSANCE D'EFFLORESCENCES SUR MÈCHES SATURÉES

Ce chapitre porte sur la cristallisation en situation de mèche saturée. À l'aide d'une étude expérimentale, nous allons mettre en évidence un ensemble de résultats utiles pour la suite de nos travaux.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les efflorescences produisent moins de dommages sur les milieux poreux que les subflorescences. Néanmoins, il est intéressant de les étudier pour plusieurs raisons. Premièrement, on a pu constater que les efflorescences induisent tout de même des dégradations, esthétiques mais aussi physiques à la surface des milieux poreux. Éviter leur apparition prend toute son importance lorsque elles sont localisées sur des fresques ou d'autres éléments du patrimoine culturel, précieux mais aussi fragiles, comme le montrent les deux photographies de la figure 2.1.



Peinture murale d'une église
Müstair, Suisse¹



Fresque de Tiepolo
Résidence Würzburg, Allemagne²

FIGURE 2.1.: *Exemples de dégradations dues aux sels sur des fresques.*

Un second point en faveur de leur étude est qu'elles possèdent l'avantage d'être externes au milieu poreux et donc visibles par l'expérimentateur.

1. Image extraite de [115].

2. <http://www.restaurierung-hofkirche.de/tiepolo/restaurierung/galerie/image016.php>

L'objectif principal de cette étude est de mettre en évidence l'impact de la croissance des efflorescences à la surface d'une mèche poreuse sur les différents phénomènes de transport (diffusion de la vapeur, écoulement et transport du sel). Ce travail s'inscrit dans la continuité du stage de Fatima Bouali sur ce sujet [10]. Cette étudiante a mis en place et réalisé les expériences préliminaires qui nous ont permis d'améliorer le dispositif et le protocole expérimental utilisés par la suite.

Diverses études se sont déjà intéressées à la modification des propriétés de transport dans le cas du séchage en présence de sels dissous, mais à notre connaissance, aucune ne porte sur la situation de mèche. Sghaier et Prat dans leur travaux [90] ont mis en évidence l'impact de la cristallisation sur la cinétique de séchage de milieux poreux modèles 2D initialement saturés par une solution de chlorure de sodium. Leur étude montre que dans un premier temps, la cristallisation augmente la cinétique de séchage du milieu poreux en favorisant l'évaporation. Dans un deuxième temps, ces cristaux tendent à former une barrière à la diffusion de la vapeur, diminuant ainsi l'évaporation et ralentissant le séchage, ce qui a aussi été observé par Angeli et al. [3]. Cet effet de "bouchage" des pores lors de la cristallisation a aussi été mis en évidence par Peysson et Bazin ([67]) ou encore par Muller et al. [60]. Dans le cadre du stockage souterrain du CO_2 , ils ont réalisé une étude expérimentale de séchage en présence de sels dissous montrant des altérations de perméabilité d'échantillons rocheux en raison de la cristallisation. Les résultats de ces travaux illustrent le couplage important existant entre la cristallisation et les phénomènes de transport qui prennent place au cours de l'évaporation. Nous souhaitons donc observer, quantifier et analyser ce couplage, dans le cas de l'évaporation en situation de mèche.

Nous nous intéresserons aussi à la cinétique de croissance des efflorescences et à l'influence du milieu poreux sur cette croissance. Les cristaux de sel en efflorescence tendent à avoir une structure fortement hétérogène ressemblant à des structures fractale, et à former un nouveau milieu poreux. Notons enfin, qu'afin d'obtenir des informations complémentaires aux résultats expérimentaux, des simulations numériques des différents transports ont été mises en place sous Comsol Multiphysics (logiciel de calcul commercial).

Dans un premier temps, nous allons détailler le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude, ainsi que le déroulement de l'expérience, le traitement des données et les outils numériques développés pour l'étude de l'évaporation. Les résultats obtenus sont ensuite présentés et analysés. Finalement, nous concluons cette étude et donnons quelques perspectives.

2.1 ETUDE EXPÉRIMENTALE

L'expérience consiste à placer une mèche poreuse en contact à sa base avec un réservoir de solution saline dans une atmosphère sèche où aura lieu l'évaporation. La mèche se sature par remontée capillaire depuis le réservoir. Tout au long de l'expérience, la présence du réservoir assure un apport continu de solution saline à la surface de la mèche et permet de compenser la perte d'eau résultant de l'évaporation.

La mèche reste donc saturée en permanence. Dans une telle situation l'évaporation va entraîner une cristallisation sous la forme d'efflorescences (cristaux en surface du milieu poreux). Par ailleurs, l'apport continu de sel à l'interface va générer une cristallisation abondante. Cette situation est illustrée par le schéma de la figure 2.2.

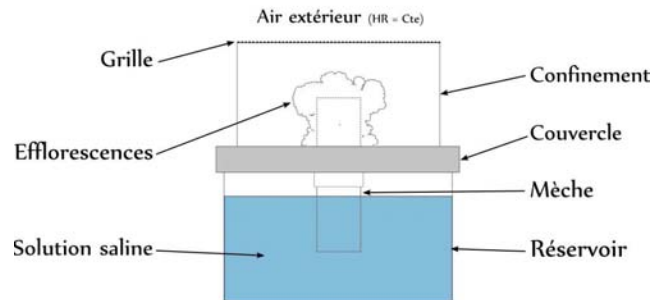


FIGURE 2.2.: Représentation schématique de la cristallisation sur la mèche saturée.

2.1.1 Dispositif

Le montage expérimental est constitué d'un ensemble "mèche, réservoir, confinement", d'une enceinte extérieure permettant un contrôle de l'humidité relative et de la température de l'air, ainsi que divers instruments permettant le suivi de la cinétique d'évaporation et la visualisation de la croissance des efflorescences. L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé sur les figures 2.3 et 2.4. La figure 2.3 détaille le dispositif comprenant l'enceinte et le groupe "mèche, réservoir, confinement" et la figure 2.4 donne un aperçu du dispositif global.

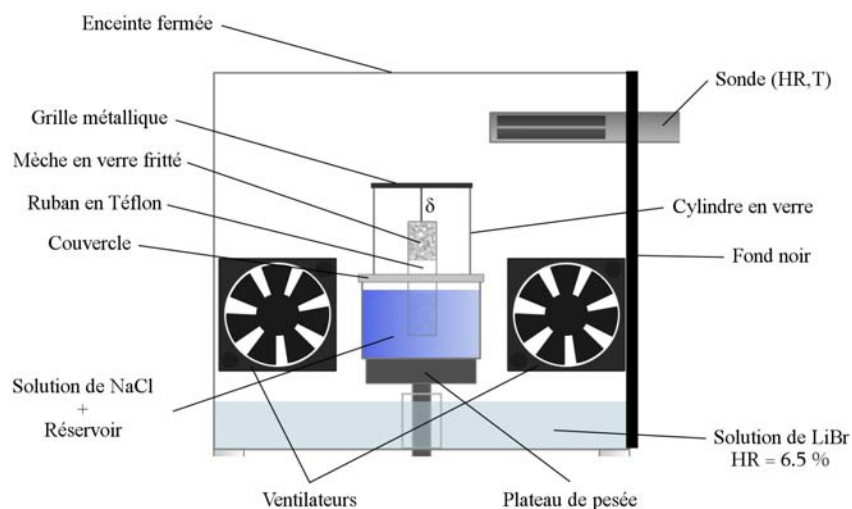


FIGURE 2.3.: Représentation schématique de l'enceinte et du groupe "mèche, réservoir, confinement".

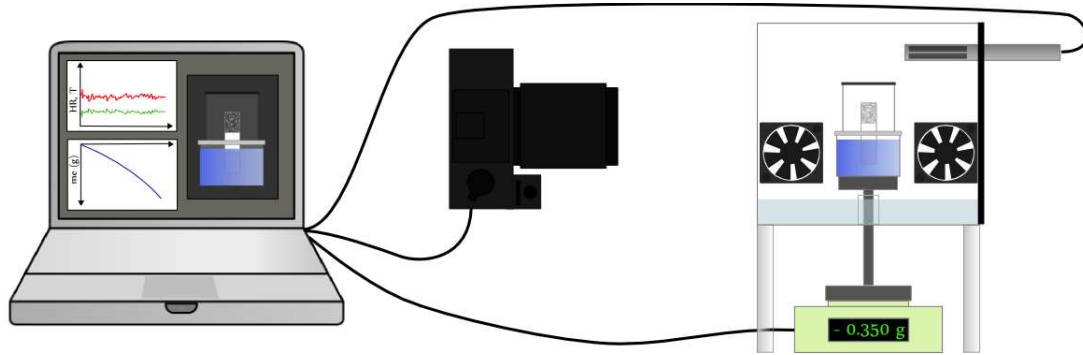


FIGURE 2.4.: Représentation schématique du montage expérimental complet.

Les mèches utilisées sont composées de verre fritté, réalisées par la société allemande ROBU. Leur diamètre est de 9.5 mm et leur hauteur de 35 mm . Nous avons réalisé l'expérience avec deux types de mèche. La première est constituée de grains grossiers (extra coarse), notée EC par la suite, et la seconde est constituée de grains fins (medium), noté M. D'après le constructeur, les tailles de pores de ces deux milieux sont :

- Mèche EC : $170\text{ à }220\text{ }\mu\text{m}$,
- Mèche M : $10\text{ à }15\text{ }\mu\text{m}$.

Le centre de la surface latérale des mèches est entouré d'une épaisseur de ruban en téflon. Cette épaisseur de téflon un peu souple permet de fixer les mèches sur un couvercle en plexiglas. L'avantage du téflon est d'être hydrophobe. Par conséquent, il inhibe la formation de films liquides qui pourraient remonter jusqu'au couvercle et parasiter ainsi l'évaporation et la croissance de sel sur la mèche. Grâce au couvercle, les mèches sont maintenues au dessus d'un réservoir de solution de NaCl . Le réservoir est dimensionné de façon à ce que la baisse du niveau du liquide n'entraîne pas de recul de l'interface liquide-gaz à l'intérieur des mèches. Afin de confiner l'espace proche de la mèche, un cylindre en verre de diamètre interne de 39 mm est disposé sur le couvercle et centré par rapport à la mèche. Une grille métallique en sommet de cylindre limite le transfert de vapeur d'eau dans ce confinement à de la diffusion. Nous appelons "ciel", la zone d'air située entre la mèche, le cylindre et la grille métallique. La distance entre le sommet de la mèche et la grille métallique est notée δ . Comme nous le verrons par la suite, cette distance joue un rôle important sur l'évaporation.

Cet ensemble est placé sur un plateau, dans une enceinte carrée en plexiglas. Le plateau est désolidarisé de l'enceinte afin de pouvoir peser le groupe "mèche, réservoir, confinement" et suivre ainsi la cinétique d'évaporation du système. Une solution hygroscopique de bromure de lithium (LiBr) remplit le fond de l'enceinte et assure un contrôle de l'humidité relative dans l'enceinte (voir l'annexe C.1 pour plus de détails sur les solutions hygroscopiques). Deux ventilateurs brassent l'air en continu afin d'améliorer ce contrôle. La grille métallique en sommet du confinement prend toute son importance, en cassant la convection induite par les ventilateurs et limitant ainsi le transport de vapeur à de la diffusion. On comprend alors pourquoi δ influence l'évaporation. Comme cela a été indiqué dans le chapitre précédent (cf

équation 1.4), le flux d'évaporation est proportionnel au gradient des pressions partielles de vapeur dans l'air. Ainsi la distance entre le sommet de la mèche et l'air extérieur contrôle l'intensité de l'évaporation. En augmentant δ , le flux d'évaporation total diminue.

Nous supposons que ce dispositif fixe l'humidité relative dans l'enceinte. La température est contrôlée à l'échelle de la pièce où est situé l'ensemble du dispositif. En pratique, ce contrôle permet d'avoir une humidité relative de $8.3 \pm 0.2\%$ et une température de $24.3 \pm 0.6^\circ\text{C}$. Ces deux grandeurs sont relevées par une sonde (HR,T) située à proximité de l'ouverture du cylindre de verre. Le suivi de la croissance des efflorescences est réalisé à l'aide d'un appareil photographique situé sur un côté de l'enceinte. Des photographies sont prises à intervalle régulier.

2.1.2 Protocole expérimental et traitement des données

La mise en place de l'expérience se décompose en deux étapes. La première consiste à préparer le groupe "mèche, réservoir, confinement". La solution de NaCl de concentration C_0 est versée dans le réservoir. Après avoir ajusté la mèche sur le couvercle (centrage et verticalité), ce dernier est placé sur le réservoir. L'imbibition de la mèche prend quelques dizaines de secondes. La grille métallique est fixée sur le cylindre que l'on dispose ensuite autour de la mèche. Une encoche dans le couvercle permet de centrer correctement le cylindre par rapport à la mèche. Cet ensemble est prêt à être placé dans l'enceinte.

Avant de démarrer l'expérience, nous lançons l'ensemble des logiciels d'acquisition (pesée, mesure de HR et T, prise d'image). La mèche est ensuite disposée dans l'enceinte. Après les réglages optiques pour la prise d'image, les ventilateurs sont mis en route. L'humidité relative dans l'enceinte chute rapidement. La pesée et les relevés de HR et T débutent, puis la prise d'image (toutes les dix minutes). Avec une concentration initiale C_0 de 0.25 g/g de solution (pour une concentration de saturation à 0.264 g/g de solution), la cristallisation débute rapidement (au cours des premières heures). L'expérience se déroule sur deux à trois jours, puis elle est stoppée.

Débute alors le traitement des données. A l'aide des relevés de HR et T, les conditions environnementales sont connues et vont nous permettre de simuler la diffusion de la vapeur dans le cylindre en verre. L'évolution temporelle de la masse du système "mèche, réservoir, confinement" nous donne accès à la masse d'eau perdue au cours du temps, notée m_e . Le flux total d'évaporation à la surface de la mèche et des efflorescences, Q_e , s'obtient en dérivant m_e par rapport au temps. Pour cela, la courbe m_e est approximée sous Matlab par une fonction polynômiale. Cette fonction est ensuite dérivée pour obtenir Q_e . Le suivi de la croissance des efflorescences s'effectue à partir des images N&B dont le contraste a été augmenté. Les images obtenues sont aussi utilisées pour générer les géométries des simulations de la diffusion de la vapeur.

Le traitement des images a pour objectif de transformer l'image initiale (.tif couleur) en contours vectorisés (.dxf). Par la suite, ces contours vont servir de géométrie de

base dans le calcul de diffusion de vapeur. La première étape du traitement d'image est réalisée sous Matlab et se résume en quelques opérations pour chaque image :

- lecture de l'image,
- conversion en niveau de gris,
- découpe de l'image pour ne conserver que la zone d'intérêt, à savoir la partie interne du cylindre de confinement,
- binarisation de l'image (blanc pour la mèche et le sel, noir pour le reste),
- filtrage de l'image afin de supprimer le bruit éventuel,
- création du contour de la zone blanche,
- sauvegarde du contour en .tif.

La figure 2.5 illustre différentes étapes du processus en quelques images.

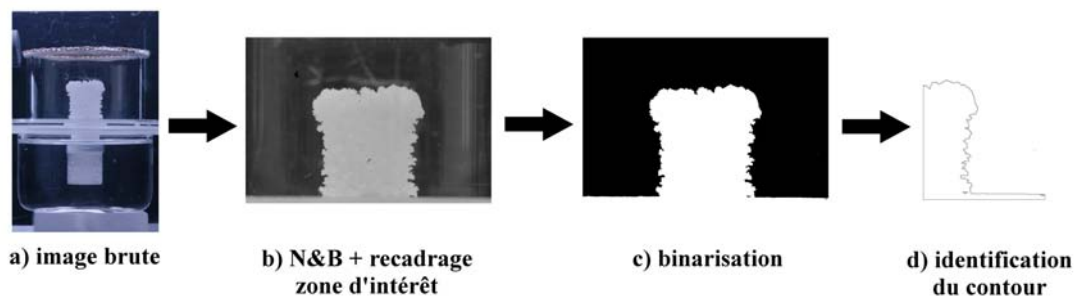


FIGURE 2.5.: *Exemple du traitement matlab effectué sur une image prise au cours d'une expérience.*

La seconde étape est la vectorisation du contour. On utilise pour cela le logiciel Vextractor. Les images des contours en .tif sont vectorisées en lot et sauvegardées en format .dxf. L'importation de ces fichiers comme géométries dans Comsol Multiphysics est alors possible, ce code commercial nous servant à résoudre l'équation de transport de la vapeur dans la zone confinée par le cylindre en verre.

2.2 ETUDE NUMÉRIQUE

Finalement, il reste à effectuer le calcul de transport de la vapeur sur ces géométries. Le transport de vapeur depuis la surface des efflorescences vers la grille du confinement se limite à de la diffusion. Ayant une image des efflorescences toutes les dix minutes, on admet que le régime stationnaire de diffusion est atteint d'une image à l'autre. On peut donc se limiter à un calcul stationnaire pour chaque contour. De plus, en supposant que la géométrie formée par la mèche et l'efflorescence est "globalement" de révolution par rapport au centre de la mèche, on se limite à un calcul 2D axi-symétrique. Un script Comsol a été développé afin de réaliser ce calcul de manière itérative sur l'ensemble des contours. Ce script permet d'obtenir entre autre une estimation de l'évolution temporelle du flux global d'évaporation à la surface de la mèche et des efflorescences. Ce flux numérique pourra alors être comparé au flux expérimental dérivant de la pesée.

La géométrie du système est présentée sur la figure 2.6.

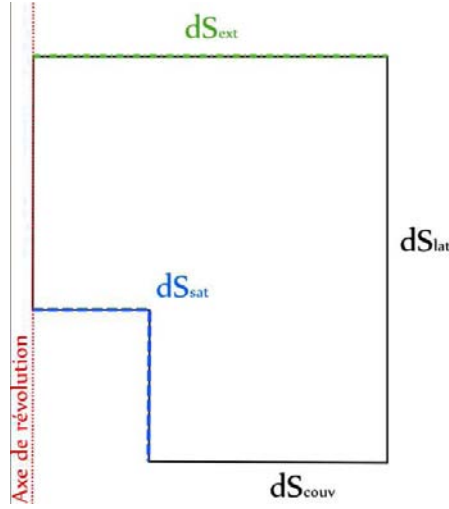


FIGURE 2.6.: Géométrie 2D-axi symétrique pour le calcul de diffusion de la vapeur.

Nous avons choisi d'utiliser la pression partielle de vapeur dans l'air, P_v , pour le calcul du transport de la vapeur dans l'air entourant la mèche. Le problème de diffusion à résoudre se résume à :

$$\nabla \cdot (D \nabla P_v) = 0 \quad \text{dans le domaine} \quad (2.1)$$

$$P_v = P_{v,sat}(C) \quad \text{sur } dS_{sat} \quad (2.2)$$

$$P_v = P_{v,ext} \quad \text{sur } dS_{ext} \quad (2.3)$$

avec $D = \frac{D_v M_v}{RT}$, D_v étant le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, M_v la masse molaire de l'eau, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. $P_{v,sat}$ est la pression partielle de vapeur à l'équilibre au niveau de l'interface liquide-gaz. Elle dépend de la concentration en sel en solution, C , à l'interface¹. $P_{v,ext}$ est la pression partielle de vapeur dans l'enceinte. Notons que P_v est proportionnelle à l'humidité relative : $HR = \frac{P_v}{P_{v,sat}(0)}$. Par conséquent, $P_{v,ext}$ sera donc calculée facilement à partir des relevés d'humidité relative.

La densité de flux d'évaporation le long de l'interface s'écrit :

$$j_e = - (D \nabla P_v) \cdot \vec{n} \quad \text{sur } dS_{sat} \quad (2.4)$$

où \vec{n} est la normale extérieure à dS_{sat} . Le flux total, $Q_{e,num}$, est calculé en intégrant cette densité de flux sur l'ensemble de la surface de la mèche ou celle des efflorescences lorsqu'elles sont présentes :

$$Q_{e,num}(t_n) = \int_0^{2\pi} \int_{dS_{sat}} j_e(r, z, t_n) r dr d\theta \quad (2.5)$$

où t_n correspond à l'instant où l'image n a été prise. Par la suite, ce flux numérique sera comparé au flux expérimental mesuré par la pesée.

Un diagramme de séquence du script est placé en annexe B.1 de ce document.

1. Dans le cas d'une solution saturée de $NaCl$, $P_{v,sat}$ vaut environ 75% de sa valeur pour l'eau pure.

2.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.3.1 Evaporation dans le cas de l'eau pure

Afin de tester le dispositif expérimental et valider nos hypothèses sur le transport de vapeur, une expérience préliminaire pour de l'eau pure est réalisée sur chacune des mèches. Dans le cas de l'eau pure, pour une humidité relative et une température fixées, l'évaporation se fait à flux constant. En théorie, le suivi de l'évaporation sur quelques heures est donc suffisant pour obtenir le flux global par une simple approximation linéaire de $m_e(t)$. Or le dispositif possède un régime transitoire causé par le brassage de l'air par les ventilateurs. Les conditions de (HR,T) mettent de une à quelques heures avant de se stabiliser totalement. Nous avons donc réalisé ces expériences sur une journée complète, afin de pouvoir négliger l'impact du régime transitoire sur le flux. Aux vues des résultats présentés sur la figure 2.7, m_e a une évolution linéaire avec le temps. Le transitoire n'a donc pas affecté la cinétique d'évaporation sur les premières heures de l'évaporation.

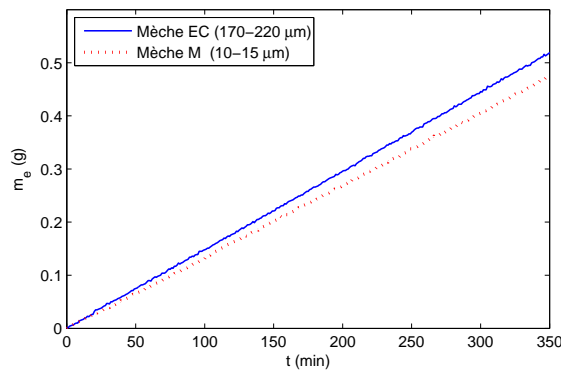


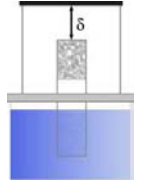
FIGURE 2.7.: Evolution de la masse d'eau perdue par le système au cours de l'évaporation dans le cas de l'eau pure.

Le flux global d'évaporation varie peu d'une mèche à l'autre, l'écart entre les pentes des courbes étant relativement faible. Les valeurs des flux expérimentaux obtenus pour les deux mèches sont assemblées dans le tableau 2.1.

	Mèche EC	Mèche M
Taille des pores (en μm)	170-220	10-15
$Q_{e,exp} (kg.s^{-1})$	2.47 e-8	2.26 e-8
$\delta (m)$	0.011	0.013
$Q_{e,num} (kg.s^{-1})$	2.51 e-8	2.43 e-8
Ecart relatif (%)	1.6	7.5

TABLE 2.1.: Flux d'évaporation globaux pour les deux types de mèche dans le cas d'une évaporation avec de l'eau pure.

Ces variations semblent principalement dues à une augmentation de la distance entre le sommet de la mèche et le haut de la grille (voir aussi le tableau 2.1). On rappelle que dans le cas d'un transport diffusif, le flux d'évaporation est inversement proportionnel à δ , la distance entre l'interface liquide-gaz (dans notre cas la surface de la mèche, et plus particulièrement son sommet) et la condition à la limite d'air "sec" (ici la grille)¹. Ainsi une augmentation de δ a pour conséquence de diminuer le flux, ce que l'on retrouve au niveau de $Q_{e,exp}$.



Des images des mèches et de leurs confinements nous permettent de générer les géométries équivalentes dans Comsol Multiphysics. En supposant que le transport de vapeur est uniquement diffusif dans le confinement, on obtient les résultats présentés dans le tableau 2.1. L'écart entre les expériences et les simulations varie de 1.6 à 7.5 %, ce qui est raisonnable.

Dans les deux cas, le flux total d'évaporation est toutefois surestimé par les simulations. La situation inverse aurait remis en cause notre hypothèse de transport de vapeur par diffusion. En effet, les effets de convection (naturelle ou forcée) tendent à augmenter le transport de vapeur et donc le flux d'évaporation, ce qui nous donnerait un flux expérimental supérieur à celui obtenu numériquement pour un transport purement diffusif. L'hypothèse de transport par diffusion pure dans la zone confinée autour de la mèche est donc validée.

Par ailleurs, à partir de ces cas tests, nous avons pu constater la sensibilité des simulations numériques vis à vis de plusieurs paramètres : les conditions de température et d'humidité relative dans l'enceinte, les données géométriques du confinement, ainsi que la géométrie même de la mèche (qui dépend de la binarisation de l'image initiale). Cette sensibilité peut expliquer les écarts entre les valeurs du flux expérimental et celles du flux numérique.

2.3.2 Influence de la cristallisation sur les différents transports et cinétique de croissance des efflorescences

Pour observer l'influence de la cristallisation sur les différents transports qui ont lieu dans le système, on s'intéresse tout d'abord à la cinétique d'évaporation dans le cas de la mèche EC (la plus grossière). Comme indiqué précédemment, le flux d'évaporation expérimental est calculé à partir du polynôme approximant le signal de la pesée. On a choisi ici un polynôme du dixième degré. Les résidus résultants de l'approximation sont inférieurs à 4 mg, ce qui est acceptable vis à vis de la précision de la balance qui est de 1 mg. On souhaite comparer ce flux expérimental au flux obtenu par simulation numérique sur les contours des efflorescences. Les deux courbes $Q_{e,exp}(t)$ et $Q_{e,num}(t)$ sont comparées sur la figure 2.8.

Le flux d'évaporation expérimental augmente rapidement de 0 à 15000/20000s (de (a) à (c)). Il continue ensuite à augmenter avec une pente plus faible jusqu'à

1. Cette distance est mesurée à partir des photographies prises au cours des expériences.

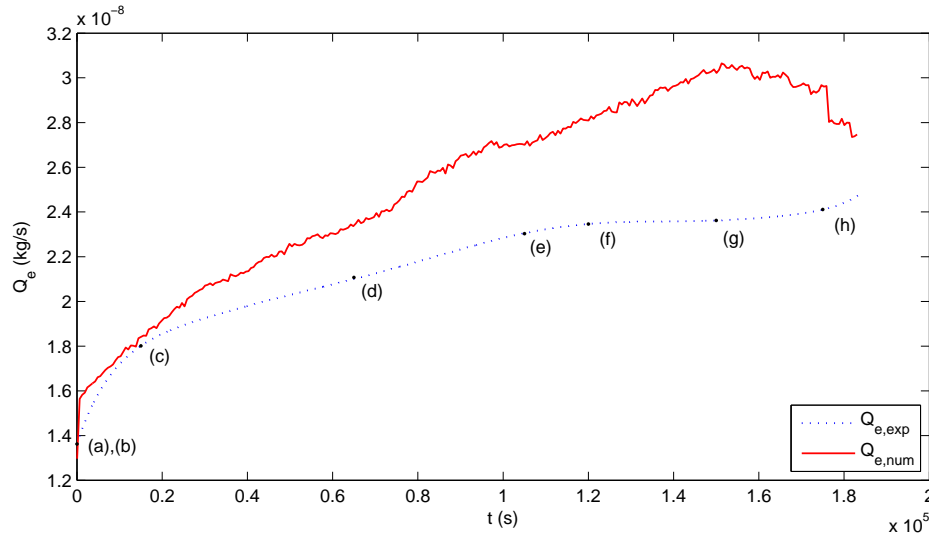


FIGURE 2.8.: Flux d'évaporation globaux tout au long de l'expérience, pour la mèche EC et $C_0 = 0.25$ g/g de solution. Les points (a) à (h) correspondent aux instants où les visualisations de la figure 2.9 ont été prises.

atteindre un plateau vers 120000s (en (f)). On observe une nouvelle augmentation du flux en fin d'expérience. En ce qui concerne l'évolution du flux numérique, on constate aussi une augmentation du flux d'évaporation au cours du temps, cependant l'évolution de $Q_{e,num}$ diffère de celle de $Q_{e,exp}$. Excepté en tout début de courbe, le flux d'évaporation numérique croît de manière quasi-constante jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 155000s (en (g)). Au delà de ce maximum, $Q_{e,num}$ diminue alors que $Q_{e,exp}$ ré-augmente. De plus, tout au long de l'expérience, les simulations numériques surestiment le flux d'évaporation. L'écart observé entre l'expérience et les simulations numériques varie au cours du temps de 0.6 à 30 %. Cette différence entre le flux expérimental et le flux numérique est principalement due à notre hypothèse de symétrie de révolution des efflorescences. Nous reviendrons plus en détail sur la source de cette mauvaise estimation du flux dans la conclusion de ce chapitre. Néanmoins, malgré l'écart observé sur le flux global d'évaporation, nous estimons que les champs de pression partielle de vapeur obtenus numériquement pourront nous donner des informations qualitatives sur la répartition de l'évaporation à la surface des efflorescences.

Revenons au flux d'évaporation expérimental. D'après la figure 2.8, l'évolution de $Q_{e,exp}$ peut être décomposée en quatre périodes. La première période s'arrête au moment du premier changement de pente (~ 15000 s (c)) et la deuxième au début du plateau (~ 120000 s (f)). La troisième période correspond à cette phase à taux d'évaporation constant et la dernière à la ré-augmentation du flux (~ 175000 s (h)). Pour pouvoir analyser ces quatre périodes, il est nécessaire de s'appuyer sur les visualisations des efflorescences. La figure 2.9 regroupe des images des efflorescences aux différents instants précisés le long de la courbe de $Q_{e,exp}(t)$ sur la figure 2.8.

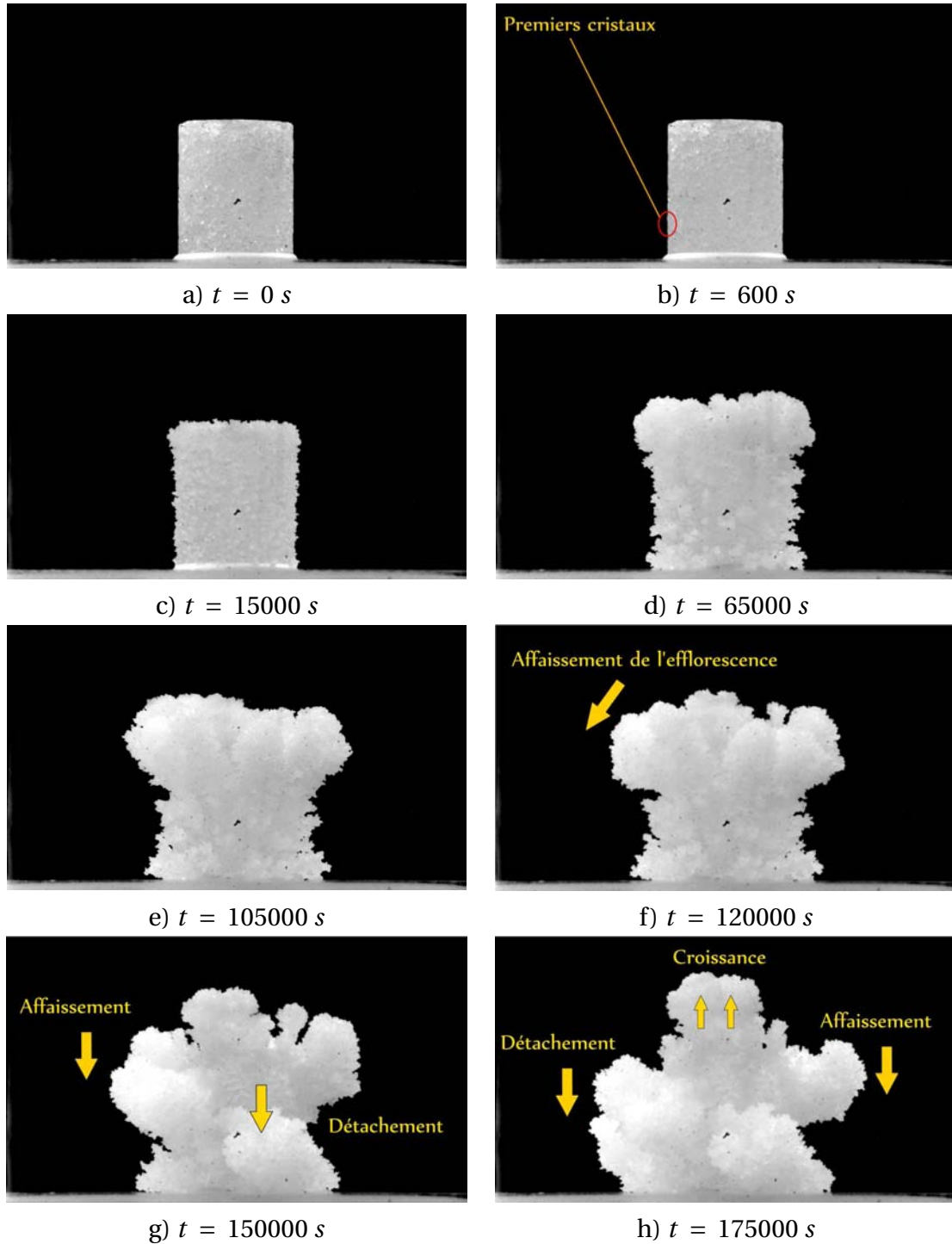


FIGURE 2.9.: Visualisations de la croissance des efflorescences sur la mèche EC pour $C_0 = 0.25 \text{ g/g}$ de solution.

Période I de 0 à 15000/20000s (de (a) à (c))

En début d'expérience, les premiers cristaux apparaissent rapidement mais restent de taille modeste. On pourrait donc s'attendre à ce qu'il y ait une première phase à Q_e quasi-constant avant que les efflorescences ne modifient l'évaporation

et les différents transports. Or expérimentalement, on n'observe pas cette période à flux constant. En début d'expérience, le flux d'évaporation augmente fortement. En analysant plus en détail les conditions expérimentales (voir figure 2.10), on constate que la température et l'humidité relative dans l'enceinte ont un régime transitoire qui dure jusqu'à environ 20000s (point (c)).

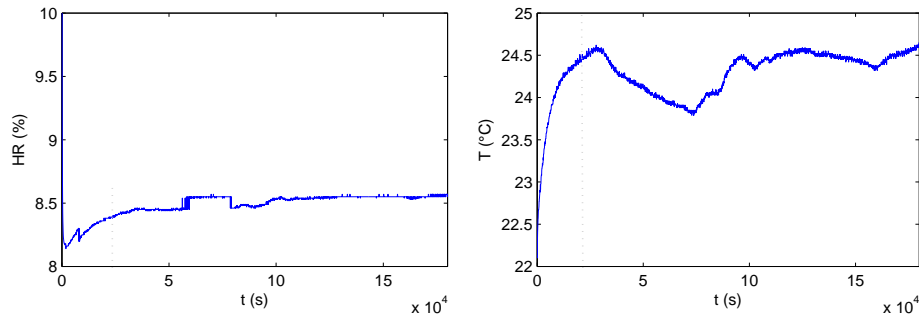


FIGURE 2.10.: Conditions expérimentales pour l'expérience sur la mèche EC.

L'augmentation du flux d'évaporation au cours de cette période est donc liée à l'augmentation de la température avant stabilisation. Par conséquent, cette phase transitoire masque la période à flux constant que l'on s'attendait à observer. Pour conforter cette idée, nous avons réalisé des simulations numériques où la température et l'humidité relative sont supposées constantes au cours de l'expérience. Le flux d'évaporation obtenu est comparé aux deux autres flux précédents sur la figure 2.11. On ne s'intéresse qu'à l'intervalle de temps compris entre 0 et 20000s.

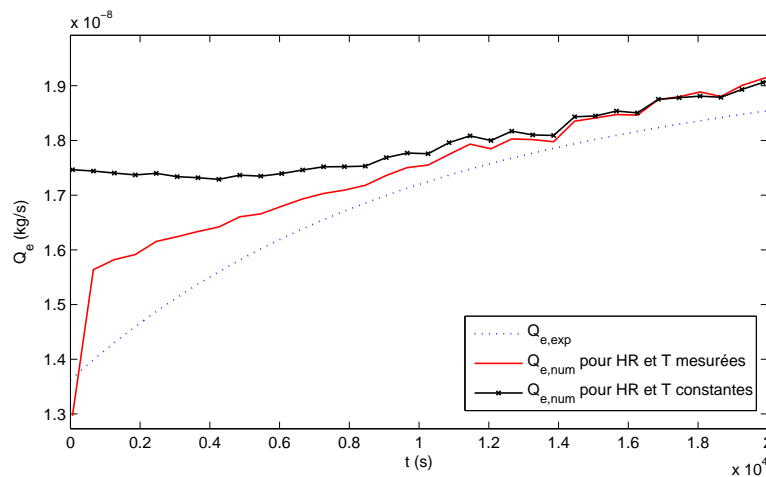


FIGURE 2.11.: Flux d'évaporation globaux pour la mèche EC et $C_0 = 0.25$ g/g de solution, au cours de la première période.

D'après ces résultats, pour des conditions expérimentales idéales (courbe noire) le flux d'évaporation possède bien une phase à taux constant. Par conséquent, la première période identifiée sur la courbe expérimentale correspond bien à un régime transitoire des conditions d'humidité et température dans l'enceinte. Le flux d'éva-

poration y augmente donc principalement en raison de l'augmentation de la température.

Période II de 15000/20000s à 120000s (de (c) à (f))

De 15000s à 120000s, le flux d'évaporation continue à croître mais plus lentement. Cette augmentation du flux est directement liée à la croissance des efflorescences. On constate que ces dernières favorisent l'évaporation, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, elles augmentent la surface d'échange entre le liquide et le gaz. Tout au long de l'expérience, on observe que les efflorescences sont imbibées à coeur de solution saline et peuvent également être recouvertes de films liquides. En effet, les efflorescences forment un milieu poreux dont la structure externe favorise la présence de films liquides remontant le long des cristaux par capillarité. Ces deux processus (transport interne et transport externe de surface) facilitent l'acheminement des ions vers le sommet des efflorescences où l'évaporation est prépondérante. D'autre part, la croissance des efflorescences modifie la position de l'interface entre le liquide et le gaz, en la rapprochant de l'ouverture vers l'air extérieur. Par conséquent, le gradient de pression partielle de vapeur augmente au fur et à mesure que les efflorescences croissent verticalement. Les champs de pression partielle de vapeur calculés numériquement illustrent cette tendance (voir Figure 2.12). Cette figure assemble des courbes iso- P_v et des vecteurs représentant la densité de flux de diffusion de la vapeur (flèches noires), pour différents instants.

Ces quatre graphes montrent que la répartition de la densité de flux diffusif de vapeur évolue au cours du temps. Il en est donc de même pour la densité de flux d'évaporation. En début d'expérience, la densité de flux diffusif est maximale sur l'arrête du sommet de la mèche (voir le graphe a) de la figure 2.12). Sur la surface du sommet de la mèche, elle diminue faiblement avec r . La densité de flux diminue aussi sur la surface latérale de la mèche avec z . On s'attend donc à observer une cristallisation plus importante à proximité de l'arrête du sommet et sur le sommet. Les visualisations des efflorescences données dans la figure 2.9 confirment cette idée, excepté pour $t = 15000s$ où globalement la croissance des efflorescences semble uniforme. On remarque tout de même une croissance légèrement plus importante au niveau de l'arrête sur le côté gauche de la mèche. Il est à noter que ces visualisations sont obtenues par photographie de la mèche vue de profil uniquement. Elles ne permettent donc pas d'observer correctement la cristallisation au centre du sommet de la mèche (ce qui peut expliquer entre autre la surestimation de Q_e lors des simulations).

Pour des temps plus longs, on constate qu'un volume plus important d'efflorescences se forme dans la zone proche de l'arrête. Le phénomène s'accroît au cours du temps. Par ailleurs, on s'aperçoit que peu à peu, ces grosses structures créent un écran à la diffusion pour les efflorescences latérales à la mèche. Ayant une densité de flux réduite, donc un apport moindre en sel, la croissance de ces dernières s'en trouve ralentie, ce que nous allons vérifier.

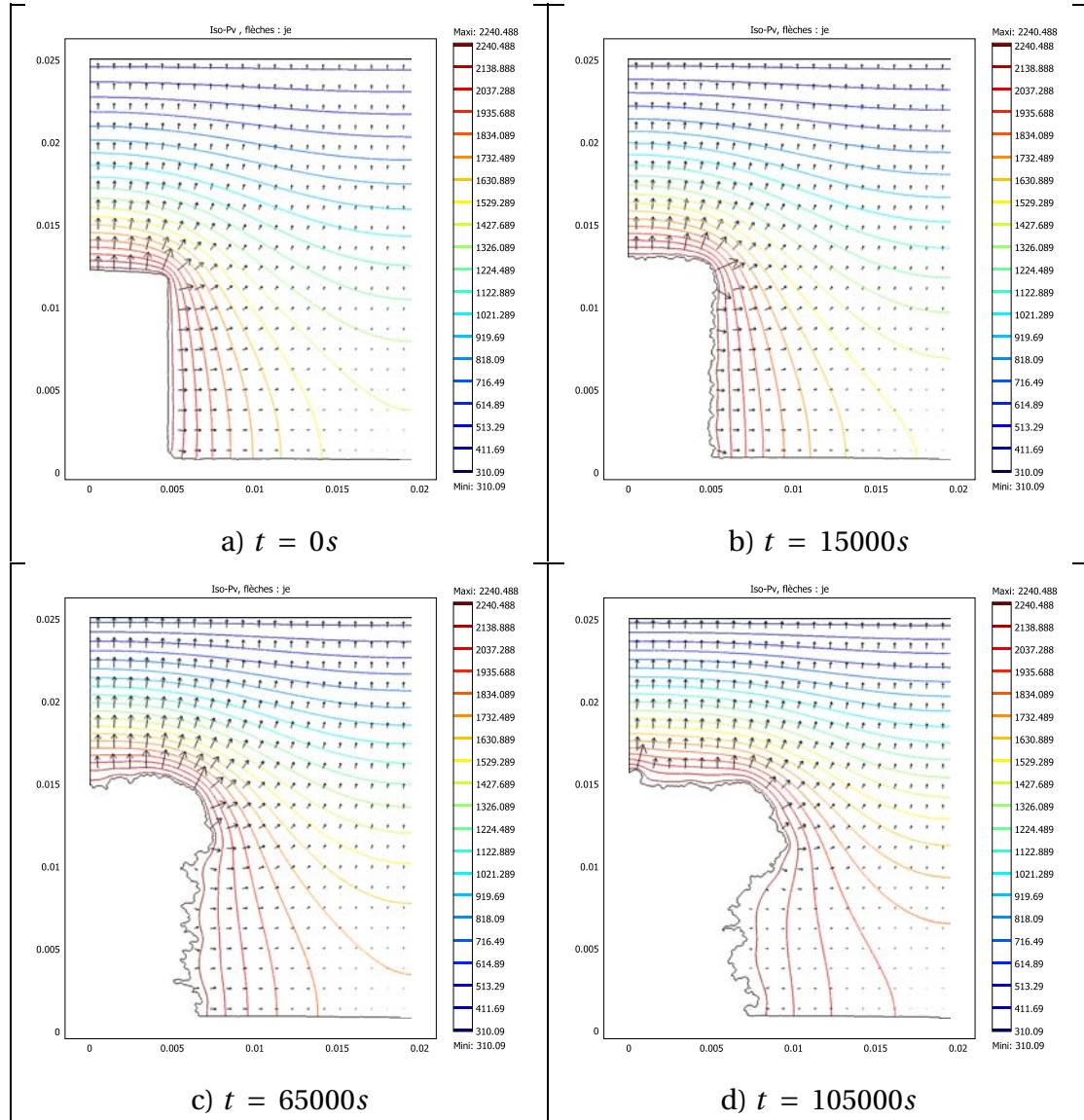


FIGURE 2.12.: *Iso- P_v et répartition de la densité de flux de diffusion de la vapeur dans l'air à différents instants de l'évaporation.*

En positionnant des marqueurs équidistants le long de la surface de la mèche puis de l'efflorescence, on peut y quantifier la croissance des cristaux et l'évolution de la densité de flux d'évaporation. Ces marqueurs sont positionnés le long des contours obtenus précédemment. Sur la figure 2.13, on peut observer la localisation d'une centaine de marqueurs pour quatre instants différents.

Nous souhaitons analyser le déplacement de 500 marqueurs équirépartis sur le contour au cours du temps, ainsi que l'évolution temporelle de la densité de flux au niveau de chacun de ces marqueurs. A l'instant t_n , le déplacement du marqueur, noté d_0 , est calculé à partir de sa position initiale :

$$d_0(t_n) = \sqrt{(r_m(t_n) - r_m(t_0))^2 + (z_m(t_n) - z_m(t_0))^2} \quad (2.6)$$

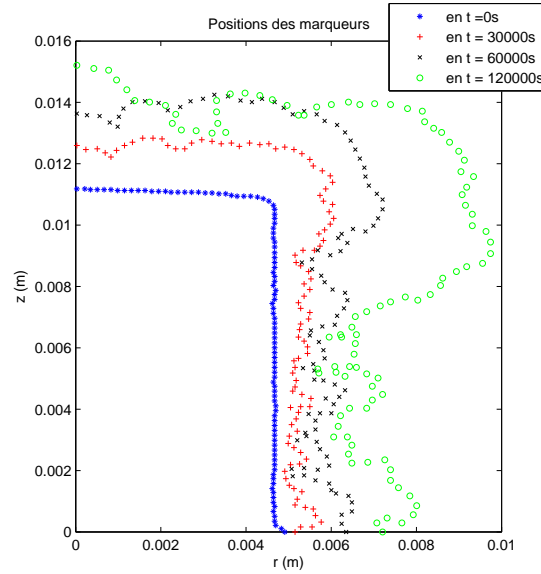


FIGURE 2.13.: Positions de 100 marqueurs le long de la surface des efflorescences pour différents instants, pour la mèche EC et $C_0 = 0.25$ g/g de solution.

où r_m est la position radiale du marqueur et z_m son altitude. Pour la densité de flux, nous avons choisi d'utiliser une densité de flux cumulée, $j_{e,cum}$, définie de la façon suivante :

$$j_{e,cum}(t_n) = \sum_{i=0}^n j_e(t_i) \quad (2.7)$$

Les courbes de $j_{e,cum}$ permettent une meilleure lisibilité en différenciant plus aisément les instants auxquels elles sont tracées. Sur les figures 2.14 et 2.15, d_0 , et $j_{e,cum}$ sont tracés pour l'ensemble des marqueurs et à différents instants. A titre d'indication, le premier marqueur est placé sur l'axe du cylindre, le marqueur 150 est situé initialement aux abords de l'arrêt du sommet et le marqueur 250 est placé aux deux tiers de la mèche sur la surface latérale.

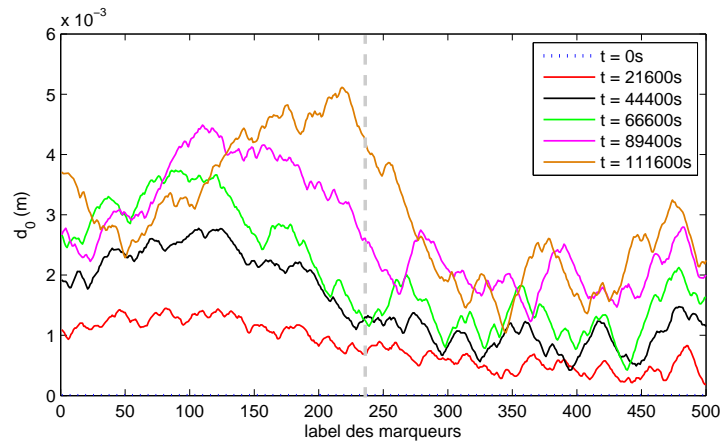


FIGURE 2.14.: Déplacement des marqueurs au cours du temps par rapport à leur position initiale.

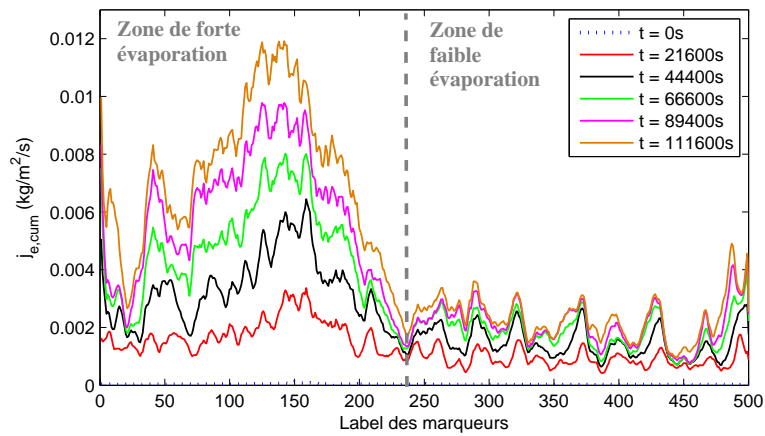


FIGURE 2.15.: *Densité de flux d'évaporation des marqueurs cumulée au cours du temps.*

Dans un premier temps, les visualisations des efflorescences montrent que la croissance se fait de manière quasi-uniforme le long de la surface de la mèche avec une cristallisation un peu plus marquée au niveau de l'arrête de la mèche. Ce que l'on retrouve au niveau du déplacement des marqueurs. En effet, on constate qu'il est légèrement plus important dans la zone proche de l'arrête et tend à décroître au delà du 200ème marqueur (cf courbe rouge ($t = 21600s$) sur la figure 2.14). L'ensemble des autres courbes de déplacement des marqueurs indiquent aussi une zone préférentielle de croissance des efflorescences pour la première moitié des marqueurs et entre le 450ème et 500ème marqueur. Cette différence de vitesse de déplacement des marqueurs résulte en partie des variations de la densité de flux d'évaporation le long de la surface des efflorescences.

A partir des courbes de $j_{e,cum}$, il s'avère que la densité de flux d'évaporation dans la zone proche de l'arrête de la mèche est bien supérieure aux autres densités. j_e étant plus importante au niveau de l'arrête de la mèche, les vitesses d'écoulement dans la région environnante doivent être plus importantes que dans le reste de la mèche, ayant pour conséquences d'accroître le transport du sel par convection. Ainsi, plus les efflorescences croissent, plus l'évaporation s'intensifie, plus l'apport en sel à la surface devient important et plus la croissance continue. C'est ce que l'on peut observer sur les courbes de déplacement de la figure 2.14.

A l'opposé, la cristallisation se déroule plus lentement sur la surface latérale de la mèche. Elle diminue lorsque l'on descend le long de la mèche (pour les marqueurs situés entre 300 et 450). Cette croissance lente résulte des densités de flux d'évaporation plus faibles et du phénomène d'écran à la diffusion qui apparaît avec la formation des efflorescences sur le haut de la mèche (cf figure 2.12 d)). En effet, d'après les courbes de la figure 2.15, le contraste entre les flux de la zone de l'arrête et la surface latérale de la mèche augmente au cours du temps. Les courbes des flux de 66600s à 111600s sont presque superposées pour les marqueurs au-delà de 300, ce

qui indique des densités de flux d'évaporation locales faibles ou nulles, reflétant bien le phénomène d'écrantage qui prend place au fur et à mesure de la croissance des efflorescences. Pour illustrer ce point, les densités de flux non-cumulées des marqueurs 300 à 450 sont représentées sur la figure 2.16.

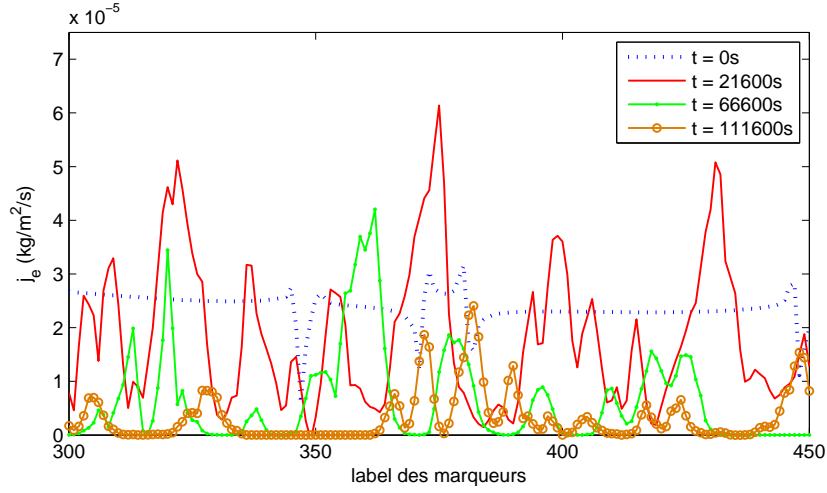


FIGURE 2.16.: Densité de flux d'évaporation des marqueurs situés dans la partie basse de la mèche.

D'une densité de flux quasi-constante à l'état initial, les profils s'hétérogénéisent en raison de la croissance des efflorescences ($t = 21600s$), puis diminuent en intensité ($t = 66600s$ et $t = 111600s$). A $t = 111600s$, on peut observer un nombre important de marqueurs où la densité de flux est nulle. Ces différentes courbes illustrent bien la baisse globale de j_e dans cette zone et par conséquent le phénomène d'écran à la diffusion qui y prend place.

Afin d'illustrer la corrélation qui semble exister entre la vitesse de cristallisation et les densités de flux d'évaporation locales à la surface des efflorescences, nous avons calculé le coefficient de corrélation entre d_0 à un instant donné et $j_{e,cum}$ pour ce même instant. Ce coefficient de corrélation s'écrit :

$$cor(d_0, j_{e,cum}) = \frac{\sum_{i=1}^{500} (d_0 - \overline{d_0})(j_{e,cum} - \overline{j_{e,cum}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{500} (d_0 - \overline{d_0})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{500} (j_{e,cum} - \overline{j_{e,cum}})^2}} \quad (2.8)$$

où $\overline{d_0}$ et $\overline{j_{e,cum}}$ sont les valeurs moyennes de d_0 et $j_{e,cum}$.

L'évolution de ce coefficient est tracé sur la figure 2.17. Sur la figure 2.18, quatre exemples de courbes de d_0 et $j_{e,cum}$ sont aussi représentées sous forme adimensionnée, chacune par son maximum. Ces graphes permettent de donner une signification au coefficient de corrélation pour les différents instants précisés sur la courbe de $cor(d_0, j_{e,cum})$.

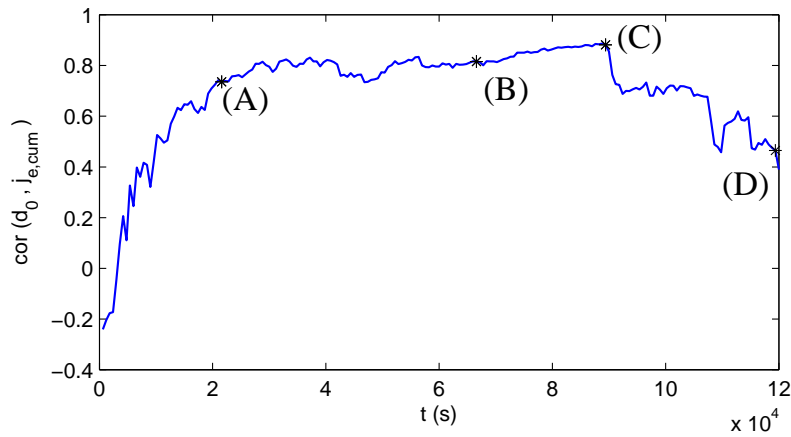


FIGURE 2.17.: *Evolution temporelle du coefficient de corrélation entre le déplacement des marqueurs et leur densité de flux cumulée au cours du temps.*

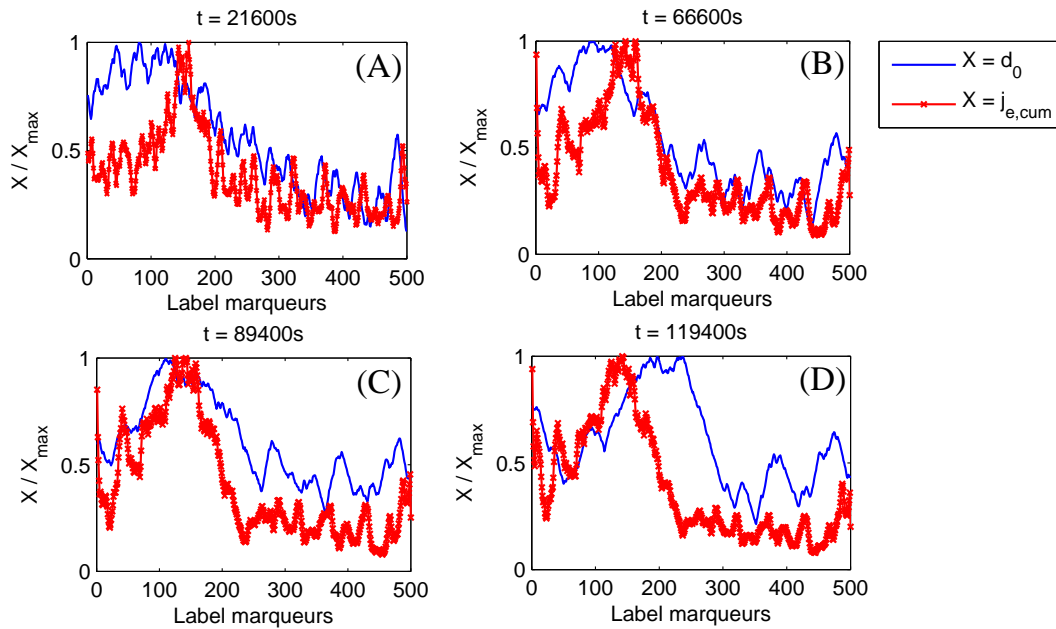


FIGURE 2.18.: *Profils de $\frac{d_0}{d_{0,max}}$ et $\frac{j_{e,cum}}{j_{e,cum,max}}$ aux différents instants précisés sur la courbe de la figure 2.17.*

D'après l'évolution temporelle du coefficient de corrélation, on constate que dans un premier temps la corrélation entre croissance des efflorescence et flux d'évaporation est plutôt mauvaise. Néanmoins, le coefficient dépasse rapidement 0.5 pour atteindre ensuite un plateau entre 0.75 et 0.9. Les courbes adimensionnées aux instants A, B et C nous montrent une bonne corrélation entre le déplacement des marqueurs et le flux d'évaporation. Au delà de l'instant C, la corrélation chute. Le maximum de d_0 se décale vers les marqueurs centraux au cours du temps. En réalité, le déplacement des efflorescences n'est pas uniquement dû à leur croissance. La gravité et le phénomène de dissolution engendrent des restructurations importantes et un mouvement des efflorescences. Ainsi, on observe que les branches d'efflores-

cence présentes au niveau de l'arrête de la mèche ont un mouvement régulier d'affaissement vers la droite comme le montrent les marqueurs dans la figure 2.13. Cet affaissement progressif peut expliquer pourquoi d_0 et $j_{e,cum}$ se décorrèlent à partir de l'instant C. On peut donc distinguer deux phases dans la croissance des efflorescences. Une première où la croissance des cristaux est contrôlée par l'évaporation et une seconde où la gravité et la dissolution réorganisent la structure des efflorescences.

Par ailleurs pour conforter cette idée, nous nous sommes aussi intéressés aux transports dans la phase liquide, à savoir l'écoulement de la solution induit par l'évaporation, puis le transport du sel. Nous avons simulé ces deux transports en couplage avec le transport par diffusion de la vapeur d'eau. Il s'agit d'une approche continue, où l'on ne souhaite obtenir que le comportement moyen des vitesses et de la concentration en sel. L'écoulement est calculé en stationnaire car couplé uniquement à l'évaporation (elle-même stationnaire). En supposant que la perméabilité de la mèche est isotrope, le calcul se résume à résoudre le système suivant :

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (2.9)$$

$$\vec{V} = -\frac{K}{\mu_s} (\nabla P - \rho_s \vec{g}) \quad (2.10)$$

où \vec{V} est la vitesse de Darcy de la phase liquide, ρ_s la masse volumique de la solution et P la pression dans la phase liquide. On impose les vitesses à la surface de la mèche à partir de la densité de flux d'évaporation :

$$\vec{V} = \frac{j_e}{\rho_s} \vec{n} \quad \text{sur } dS_{sat} \quad (2.11)$$

où \vec{n} le vecteur unitaire normal à dS_{sat} vers l'extérieur de la mèche. Une condition de pression nulle est imposée sur les frontières en contact avec le réservoir.

Quant au calcul de concentration, il est réalisé en instationnaire pour des temps courts afin de pouvoir estimer la répartition de la concentration dans la mèche avant cristallisation. Le transport du sel est modélisé par l'équation :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla C - \epsilon D_{s,eff} \Delta C = 0 \quad (2.12)$$

où C est la concentration macroscopique en sel, ϵ la porosité de la mèche et $D_{s,eff}$ le coefficient de diffusion effectif du sel dans la mèche que l'on a supposé constant et isotrope. Les conditions aux limites sont une concentration constante et égale à la concentration initiale C_0 sur les frontières en contact avec le réservoir, et une condition de flux nul partout ailleurs :

$$(\vec{V} C - \epsilon D_{s,eff} \nabla C) \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.13)$$

Ce modèle continu est décrit plus en détail dans la section 3.2.1.

On peut estimer un nombre de Péclet global associé au transport du sel dans la mèche : $Pe = \frac{V H_m}{\epsilon D_{s,eff}}$, où $V = \frac{Q_e}{\rho_s S_{sat}}$ et H_m étant la hauteur de la mèche. En prenant le

flux total d'évaporation en début d'expérience, on obtient un nombre de Péclet de l'ordre de 3.6, indiquant une prédominance nette de l'advection sur la diffusion.

Les graphes de la figure 2.19 donnent l'allure du champs de vitesse dans la partie supérieure de la mèche et le champs de concentration obtenu à 600s et 1000s.

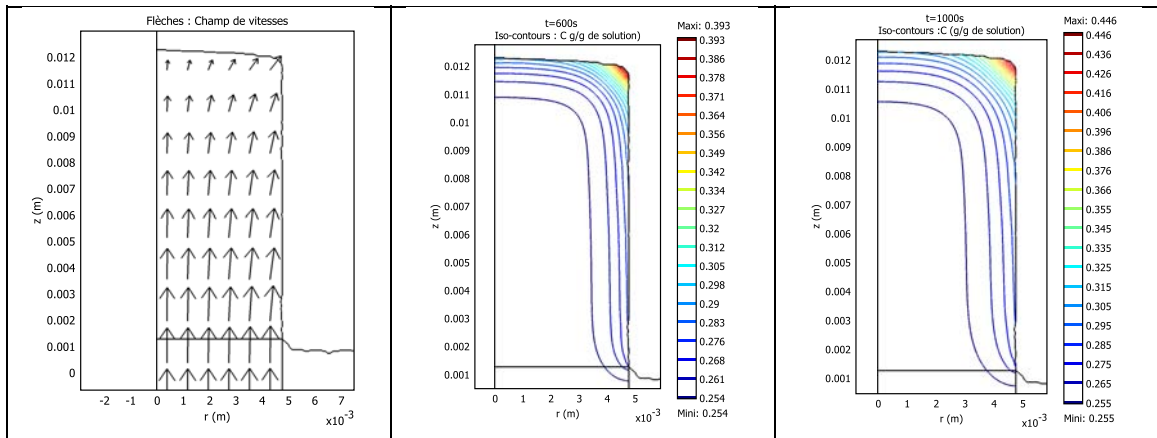


FIGURE 2.19.: Répartition des vitesses et de la concentration en sel dans la mèche pour différents instants.

Le champs de vitesse est quasi-uniforme dans la partie inférieure de la mèche. Dans la partie supérieure, les lignes de courant tendent à s'incurver vers l'arrête du sommet de la mèche. De plus par conservation de la masse, les vitesses diminuent avec z qui augmente, la surface externe de la mèche étant nettement supérieure à sa section. Ainsi, l'hétérogénéité du flux d'évaporation impose un écoulement hétérogène dans la mèche. Là où j_e est maximale, l'écoulement doit être plus important pour compenser une plus grande perte d'eau due à l'évaporation.

Les champs de concentration indiquent une accumulation en sel tout au long de la surface de la mèche avec un maximum au niveau de l'arrête. Ce maximum de concentration est dû à l'écoulement plus important vers l'arrête de la mèche. La convection du sel y est donc plus importante et augmente l'apport de sel vers cette zone en particulier. La cristallisation devrait donc débuter préférentiellement à cet endroit. Or d'après les visualisations des efflorescences, on observe une cristallisation discrète qui apparaît sur l'ensemble de la surface de la mèche. On s'est donc intéressé au profil de concentration en sel le long de cette surface. Sur la figure 2.20, ces profils sont tracés pour différents instants.

On constate que la concentration de saturation est atteinte (et dépassée) très rapidement. Pour $t = 250s$, la concentration en sel est supérieure à C_{sat} sur l'ensemble de la surface de la mèche. L'ensemble des profils donnent un maximum de concentration au niveau de l'arrête du sommet et une concentration plus faible et légèrement décroissante le long de la surface latérale. Ces profils tendent à prouver que la cristallisation peut prendre place rapidement sur l'ensemble de la surface. Une fois la cristallisation débutée, l'apport en sel plus important au niveau de l'arrête induira une croissance des efflorescences plus rapide et plus volumineuse dans cette zone.

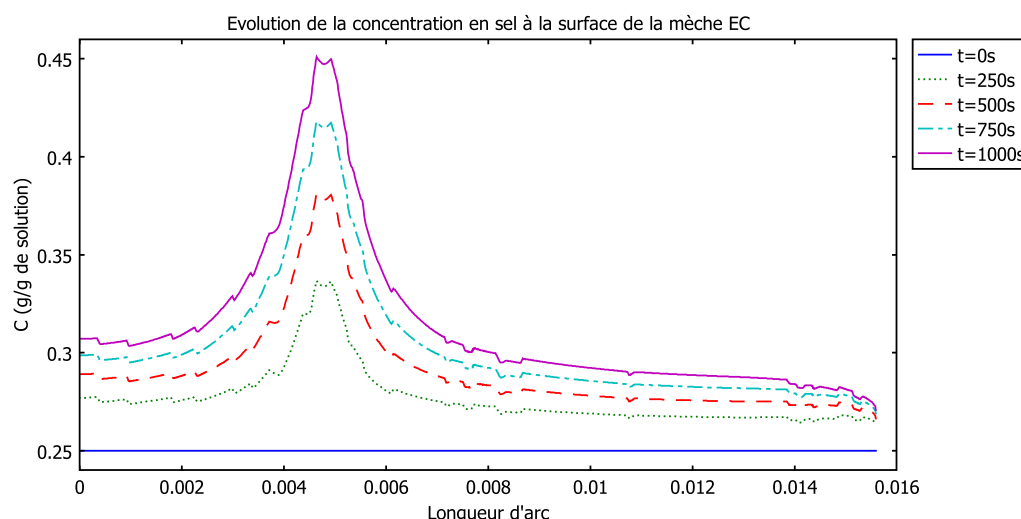


FIGURE 2.20.: *Profils de concentration en sel le long de la surface de la mèche à différents instants.*

Période III de 120000s à 170000s (de (f) à (h))

Au delà de 120000 s, les efflorescences commencent à s'affaïsser sur elles-mêmes à cause de leurs poids. Ces restructurations importantes limitent la croissance globale des efflorescences. La cristallisation se poursuit mais ne modifie plus le flux d'évaporation global à la surface des efflorescences. Comme on peut le constater sur les images f) et g) de la figure 2.9, de grosses structures commencent à se détacher de la mèche sous l'effet de la gravité.

Période IV au delà de 170000s

Au cours de cette dernière phase, le flux d'évaporation total ré-augmente en raison de la croissance verticale des efflorescences présentes sur le sommet de la mèche (voir l'image h) de la figure 2.9). Les phénomènes d'affaissement et de détachement ont tout de même lieu, mais l'impact des efflorescences se développant sur le sommet de la mèche est prépondérant.

Ces premiers résultats nous montrent que la présence d'efflorescences à la surface d'un milieu poreux modifie considérablement l'évaporation et les différents transports ayant lieu dans le milieu poreux. Les efflorescences augmentent le flux d'évaporation global à la surface de la mèche. En effet, elles ont un effet de pompage sur la solution saline et vont continuer à croître jusqu'à atteindre une taille limite au-delà de laquelle elles s'affaïssent et se détachent de la mèche sous leur propre poids, et probablement sous l'effet de la dissolution de la base de l'efflorescence.

Par ailleurs, des agrandissements de la zone latérale de la mèche vont nous permettre d'illustrer un phénomène supplémentaire : la ré-organisation des efflorescences à petite échelle (cf figure 2.21).

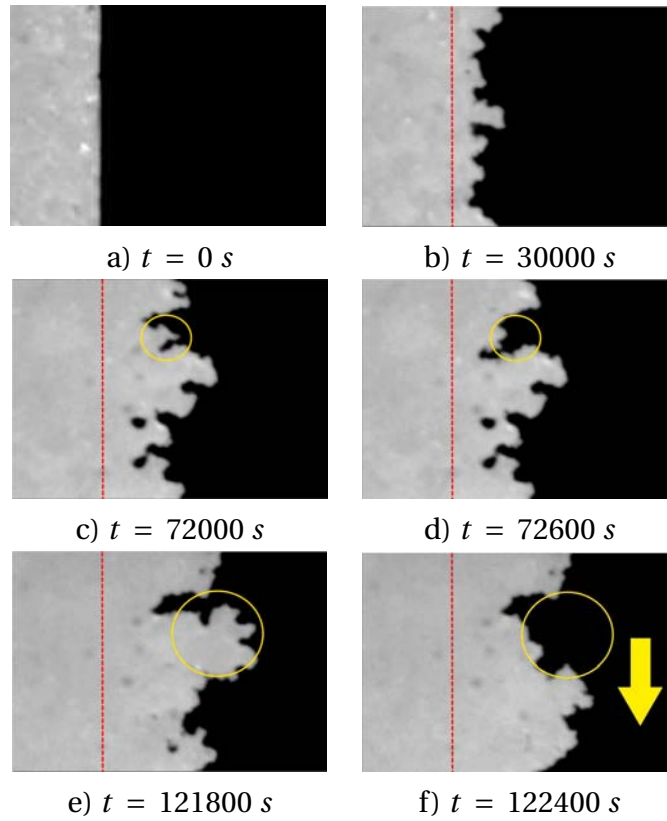


FIGURE 2.21.: *Agrandissements sur une zone latérale de la mèche pour différents instants, pour la mèche EC et $C_0 = 0.25 \text{ g/g}$ de solution.*

Les agrandissements de c) à f) montrent la disparition d'efflorescences entre deux images consécutives. Dans le premier cas, la structure s'est dissoute. Dans le deuxième exemple, l'efflorescence semble ne s'être dissoute qu'en partie et s'être déplacée vers le bas.

L'ensemble de ces observations portent sur une seule expérience réalisée pour la mèche EC, avec une concentration initiale en sel de 0.25 g/g de solution et pour des conditions d'humidité relative et de température fixées. Or les cinétiques de cristallisation et d'évaporation vont dépendre des propriétés de la mèche, de C_0 et du taux d'humidité relative imposé dans l'enceinte. Dans la section suivante, nous allons nous intéresser à l'influence du milieu poreux sur la cristallisation et l'évaporation. L'influence de la concentration initiale de la solution saline et des conditions environnementales restent encore à étudier.

2.3.3 Influence du milieu poreux sur les cinétiques d'évaporation et de cristallisation - Expérience sur la mèche M

La mèche M est le substrat le plus fin utilisé au cours de nos expériences (taille de pores de 10 à $15 \mu\text{m}$). Les conditions expérimentales sont similaires à celles de

l'expérience avec la mèche EC. La démarche d'analyse des résultats reste la même que ce qui a été fait précédemment.

Dans un premier temps, nous comparons les flux globaux d'évaporation expérimental et numérique, présentés sur la figure 2.22.

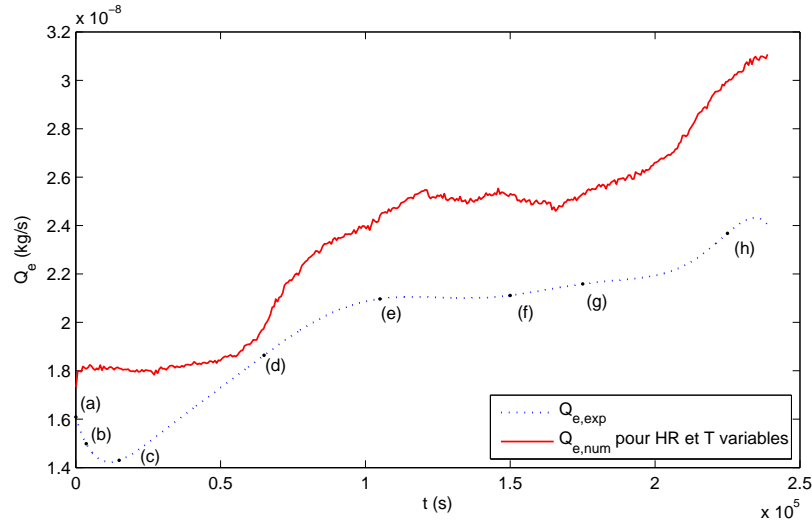


FIGURE 2.22.: Flux d'évaporation globaux tout au long de l'expérience, pour la mèche M et $C_0 = 0.25 \text{ g/g}$ de solution. Les points (a) à (h) correspondent aux instants où les visualisations de la figure 2.25 ont été prises.

L'évolution du flux expérimental diffère en début d'expérience de ce que l'on a pu observer pour la mèche EC. Dans le cas de la mèche EC, la première période où Q_e augmentait, correspondait à un régime transitoire de la température de l'enceinte. Pour la mèche M, le flux d'évaporation diminue sur cette courte période (de 0 à 12500s). On retrouve ensuite la deuxième période où le flux d'évaporation augmente linéairement jusqu'à atteindre un plateau ($\sim 105000\text{s}$ point (e)). En fin d'expérience, au delà de 200000s, le flux d'évaporation augmente de nouveau. Par conséquent, excepté la diminution de $Q_{e,exp}$ au cours de la première période, il s'avère que l'évolution du flux expérimental est assez proche de ce que l'on a pu observer pour la mèche EC. Cette diminution n'est pas liée au régime transitoire pour les conditions d'humidité relative et de température car la tendance est à l'inverse de ce qui se passe lorsque la température augmente et que l'humidité relative baisse. On peut supposer qu'au cours de cette première phase, des pores aient pu se boucher et entraîner une chute du flux d'évaporation.

On pourrait souhaiter comparer les intensités de Q_e entre les expériences de mèches EC et M, les valeurs des flux étant relativement proche. Néanmoins comme l'ont démontrées les expériences pour l'eau pure, cela n'est pas réalisable en raison du paramètre δ , la distance entre le sommet de la mèche et la grille, qui peut varier légèrement d'une expérience à l'autre, engendrant des différences entre les flux d'évaporation globaux des deux expériences. On ne s'intéresse donc qu'à l'allure des courbes.

L'évolution du flux obtenu numériquement peut elle aussi se décomposer en quatre périodes : une première phase d'évaporation à flux constant, une deuxième où $Q_{e,num}$ augmente, puis un plateau et finalement une nouvelle augmentation du flux. A partir de 125000s (point (e)), l'allure des deux courbes deviennent similaires, malgré un décalage en intensité. Comme pour la mèche EC, les simulations numériques surestiment le flux par rapport aux relevés expérimentaux. L'écart entre expérience et simulation varie entre 5 et 29 %, soit du même ordre de grandeur que ce que l'on a obtenu pour la mèche EC. Par contre, on constate que l'évolution du flux numérique au cours du temps n'est pas similaire à celle obtenue pour la mèche EC, indiquant d'ores et déjà une différence entre les deux expériences, dans la distribution et l'évolution des efflorescences à la surface du milieu poreux.

Pour analyser ces différentes périodes, nous allons donc nous servir des visualisations de croissance des efflorescences. Les images prises aux instants précisés sur le tracé de $Q_{e,exp}(t)$ sont assemblées dans la figure 2.25 en fin de section.

Plusieurs différences majeures apparaissent vis à vis de la cinétique de croissance des efflorescences de la mèche EC. Tout d'abord, la cristallisation est moins rapide que pour la mèche EC. Les premiers cristaux visibles apparaissent à $t = 3600s$, en sommet de mèche. Par la suite, des efflorescences se forment rapidement à la surface de la mèche, exceptée dans la partie supérieure, alors que l'on observait une cristallisation uniforme en début d'expérience EC. L'autre différence principale est le phénomène de dissolution qui prend place rapidement en bas de mèche (à partir de 30000s).

Les propriétés géométriques du milieu poreux semblent donc jouer un rôle important sur la localisation de la cristallisation, en impactant fortement les transports dans la phase liquide. Ce phénomène de dissolution peut s'expliquer par le fait que les densités de flux d'évaporation dans la partie inférieure de la mèche sont pratiquement nulles au bout d'un certain temps. La figure 2.23 regroupent les densités de flux d'évaporation cumulées au cours de l'expérience en différents instants, et pour 500 marqueurs équidistants le long de la surface de l'efflorescence.

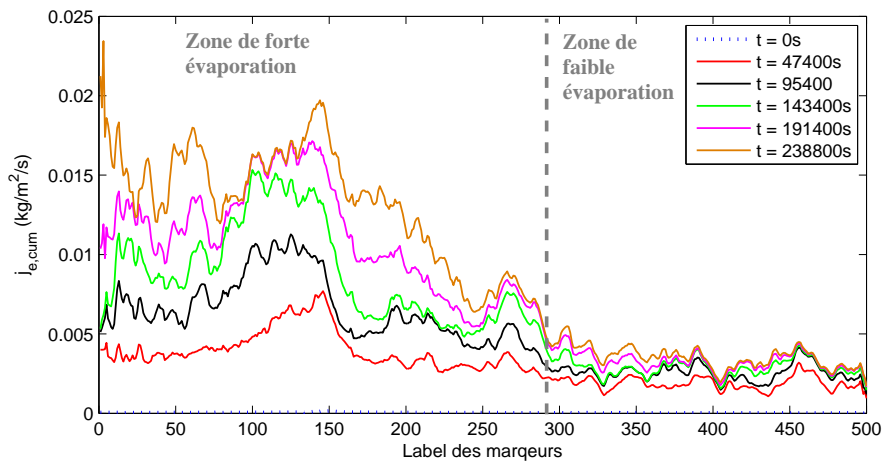


FIGURE 2.23.: Densité de flux d'évaporation cumulée au cours du temps sur les 500 marqueurs équirépartis.

On retrouve bien une zone de forte évaporation en sommet de mèche et une zone de faible évaporation sur le bas de la surface latérale de la mèche. Au delà du marqueur 375 et de $t = 143400\text{s}$, les courbes se superposent. Cette superposition indique que les flux d'évaporation dans cette zone deviennent quasi-nuls, ce que l'on peut vérifier sur la figure 2.24 où la densité de flux est tracée du marqueur 375 au marqueur 500 à différents instants.

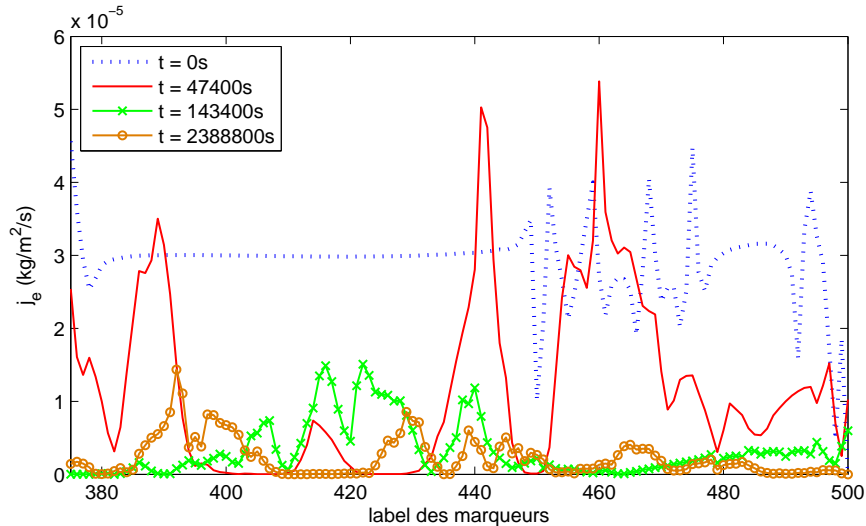


FIGURE 2.24.: Densité de flux d'évaporation dans la partie basse de la mèche M, à différents instants.

Ainsi, les vitesses radiales de l'écoulement induites par cette faible évaporation vont être très faibles devant les vitesses verticales. Le sel sera donc transporté préférentiellement vers le haut de la mèche ce qui peut avoir comme conséquence une diminution de la concentration en sel (qui peut devenir plus faible que la concentration de saturation) cette partie de la mèche et donc provoquer la dissolution des efflorescences présentes en début de cristallisation.

Lorsque la cristallisation recouvre complètement la mèche, la croissance des efflorescences se poursuit de façon similaire à celle de la mèche EC. De 105000s (e) à 175000s (g), les efflorescences tendent à croître radialement plutôt que verticalement et à s'affaisser, ce qui a pour conséquence de stabiliser le flux d'évaporation. Au delà de 175000s, la croissance verticale des efflorescences reprend, ce qui augmente de nouveau le flux d'évaporation.

Cette expérience sur la mèche M, ayant une distribution de taille de pores environ dix fois plus petite que la mèche EC, illustre l'influence du milieu poreux sur lequel prend place la cristallisation. Les premières périodes liées à l'évaporation diffèrent entre la mèche M et la mèche EC, car un bouchage des pores prend vraisemblablement place en début d'évaporation sur la mèche M. Nous avons pu aussi observer un phénomène de dissolution important à la base de la mèche M, non présent pour la mèche EC. Ces résultats indiquent que les propriétés du milieu impactent fortement

les transports dans la phase liquide et par conséquent la cristallisation. L'influence de ces propriétés est étudiée plus en détail dans le chapitre 5.

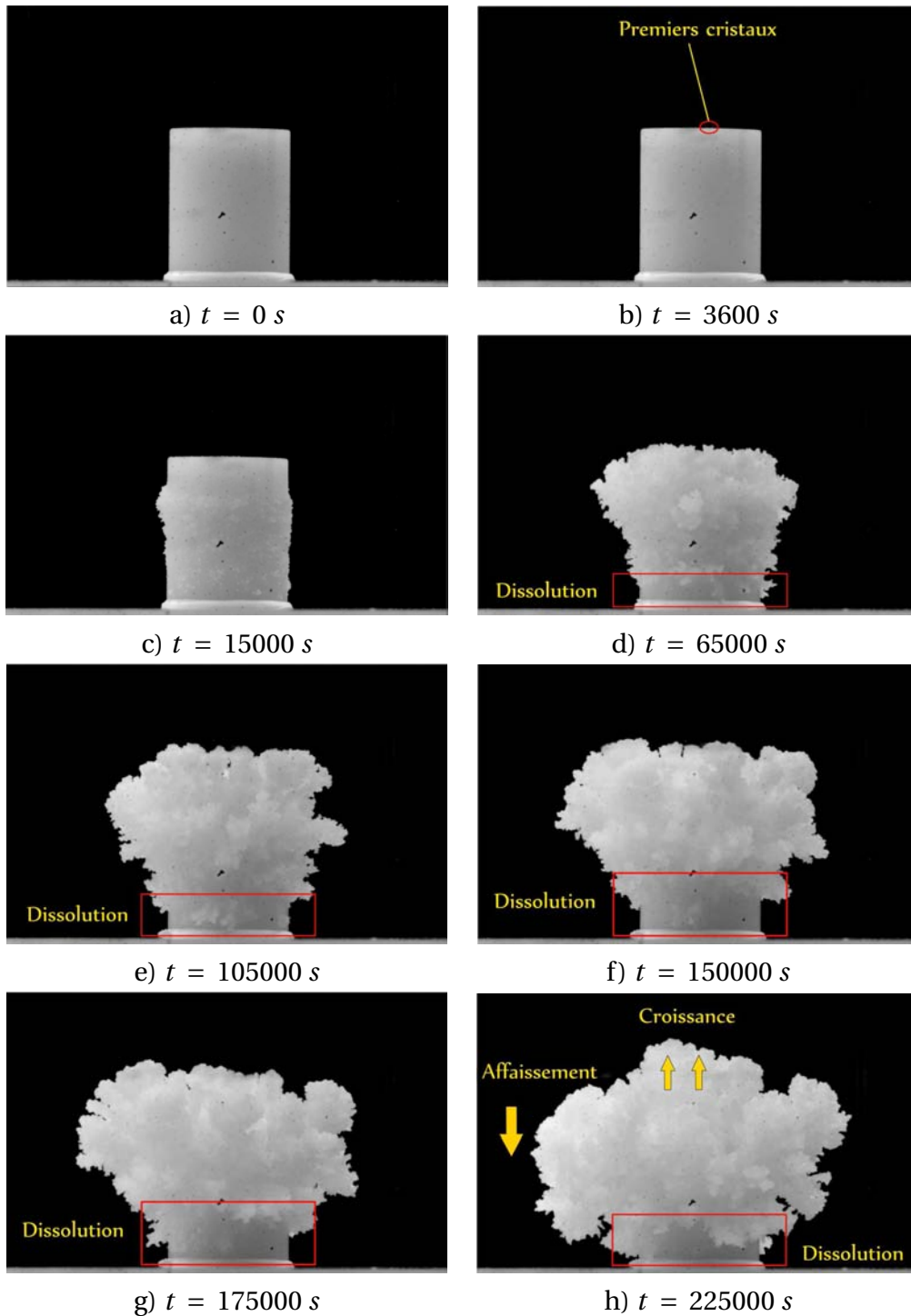


FIGURE 2.25.: Visualisations de la croissance des efflorescences sur la mèche *M* pour $C_0 = 0.25 \text{ g/g}$ de solution.

2.4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces expériences et les simulations numériques associées ont permis de mettre en évidence plusieurs résultats. Le résultat principal est l'influence de l'évaporation sur la cristallisation et inversement. On a pu observer que les zones les plus actives au niveau de l'évaporation sont le lieu d'une cristallisation plus abondante. De plus, la croissance des efflorescences engendre des fluctuations de la densité de flux d'évaporation par rapport à la mèche seule. Ces variations de j_e augmentent les hétérogénéités de l'écoulement et créent des sites préférentiels d'apport en sel et donc une cristallisation plus importante au niveau de ces sites. Ces différents points vont être étudiés plus en détail dans les chapitres suivants.

Excepté en début d'expérience avec la mèche M, la cristallisation ne semble pas "boucher" les pores à la surface de la mèche. On observe plutôt un effet de pompage de la solution saline par les efflorescences qui restent fortement imbibées au cours de l'évaporation. Ces objets très hétérogènes, ressemblant à des structures fractales, forment un nouveau milieu poreux. Une des perspectives à ce travail porte sur la caractérisation de ce milieu poreux (porosité, perméabilité, dimension fractale). La question étant de savoir s'il existe un réseau poreux interne à l'efflorescence, ou si les films sont uniquement en surface ainsi que dans les plis de la structure, ou les deux. Pour répondre à cette question, des visualisations des efflorescences par tomographie à rayons X ont été effectuées par Jérémie Viguié. Les premiers scans indiquent que les efflorescences sont recouvertes par des films et qu'il existe un réseau poreux interne (cf figures 2.26 (vues en coupe) et 2.27 (reconstructions 3D), où l'on peut observer la distribution des différentes phases (cristal, liquide et gaz). Des expériences complémentaires doivent être réalisées afin de caractériser la structure des efflorescences en fonction de leur cinétique de croissance et du substrat utilisé.

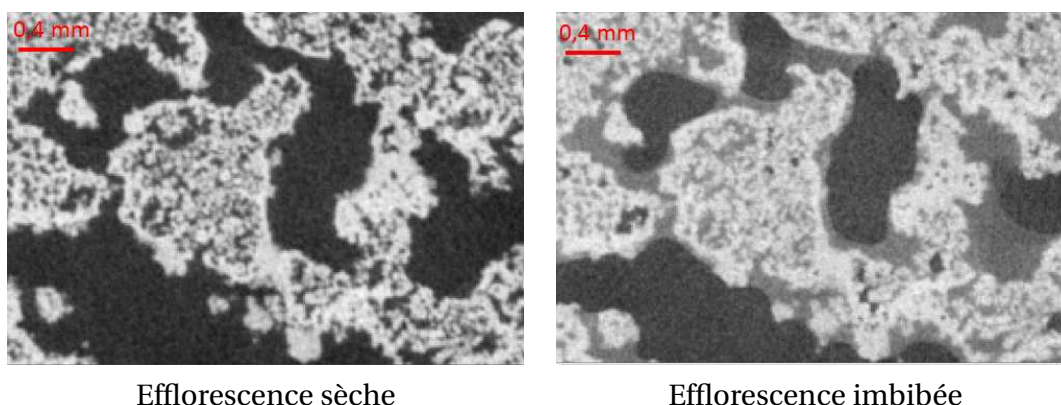


FIGURE 2.26.: *Vues en coupe des scans d'une efflorescence sèche et de la même efflorescence imbibée. La phase sel est représentée en blanc, la phase liquide en gris clair et le gaz en gris foncé.*

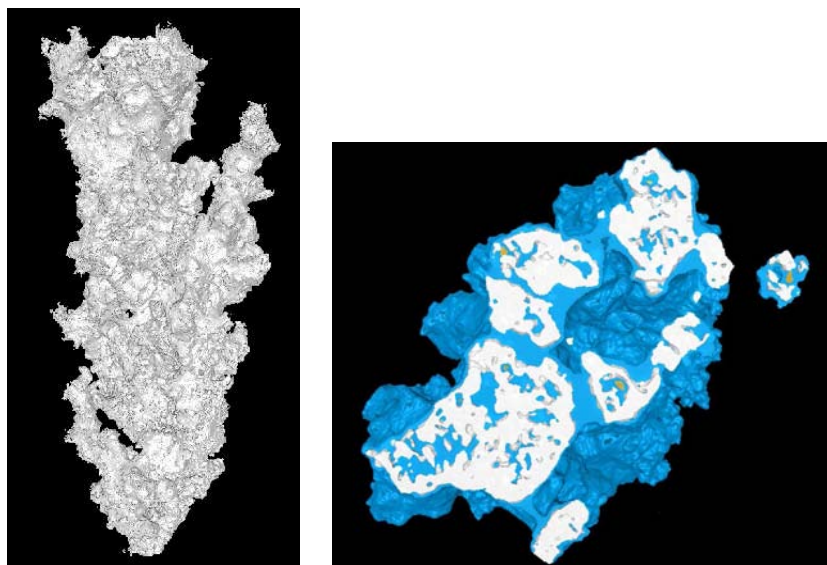


FIGURE 2.27.: *Reconstruction 3D d'une efflorescence imbibée, après tomographie. La phase blanche correspond au sel et la phase bleue correspond à la phase liquide.*

Comme cela a été vu au cours de cette étude, la présence d'efflorescences modifie fortement les différents phénomènes de transport. Elle change l'écoulement à la fois par son impact sur l'évaporation et par la création du nouveau milieu poreux. L'écoulement étant modifié, le transport du sel s'en trouve affecté à son tour. Certaines zones de la mèche vont voir leur apport en sel augmenter et d'autres baisser, ce qui peut amener les efflorescences à se dissoudre par endroit. Au cours des expériences, nous avons pu observer ces restructurations à petite et grande échelles. A petite échelle, les restructurations sont principalement dues à la dissolution partielle ou totale de petites efflorescences. Tandis qu'à grande échelle, il s'agit plutôt du poids des efflorescences (probablement combiné à de la dissolution) qui crée les affaissements et détachements des grosses structures.

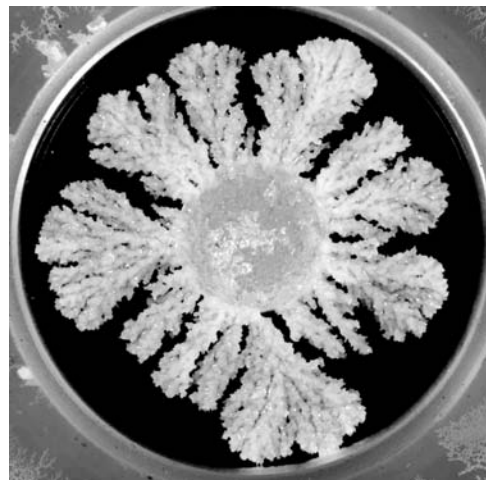
Revenons sur l'erreur commise par les simulations de la diffusion de la vapeur dans Comsol Multiphysics. Nous avons supposé que la structure des efflorescences était en moyenne de révolution. Cette hypothèse n'est raisonnable qu'au cours dans la première phase de croissance des efflorescences (soient les deux premières périodes décrites précédemment). Dès lors que les efflorescences forment des grosses structures hétérogènes la révolution n'est plus assurée. L'utilisation d'une géométrie 2D axi-symétrique n'est donc plus adaptée. De plus, la visualisation de côté ne permet pas d'observer ce qui se passe réellement au sommet de la mèche. Elle permet uniquement d'observer la cristallisation sur l'arrête de la mèche, qui masque celle du centre du sommet. Par conséquent, la croissance d'efflorescences au centre du sommet de la mèche est surestimée. Ce qui implique qu'il en va de même pour les densités de flux d'évaporation et le flux globaux d'évaporation.

Une perspective à ce travail serait donc de suivre la croissance 3D des efflorescences par tomographie à rayons X. Des simulations 3D du transport de vapeur dans le confinement donneraient des résultats plus précis sur la répartition du flux d'évaporation à la surface des cristaux. Ces expériences n'ont pas encore eu lieu en raison des difficultés techniques liées à la croissance des efflorescences directement à l'intérieur du scanner (contrôle des conditions expérimentales, durée des scans...). Il s'agit ici de faire de la tomographie dynamique, ce que peu de personnes savent faire actuellement.

Pour passer outre ces divers problèmes, nous prévoyons de développer une expérience plus simple en 2D. Il s'agit d'effectuer une croissance 2D radiale entre deux disques en verre. Comme pour les mèches 3D, cette expérience permet d'illustrer l'impact de la cristallisation sur l'évaporation. Les simulations numériques de la diffusion de la vapeur donneront des résultats plus précis et permettront d'effectuer une analyse plus quantitative faisant le lien entre vitesse de croissance et flux d'évaporation local. Par ailleurs, un modèle de croissance des efflorescences pourra être développé à partir des visualisations. Des expériences préliminaires ont déjà été réalisées et donnent des résultats encourageants. Les photographies suivantes montrent les croissances obtenues pour différentes conditions expérimentales.



Entrefer de 0.5 mm



Entrefer de 1 mm

FIGURE 2.28.: *Croissance d'efflorescences entre disques depuis une mèche poreuse.*

NOMENCLATURE

Symboles romains

C	Concentration en sel dans la mèche, (g/g de solution)
cor	Coefficient de corrélation, (–)
$D_{s,eff}$	Coefficient de diffusion effectif du sel en solution dans la mèche, ($m^2.s^{-1}$)
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, ($m^2.s^{-1}$)
d_0	Déplacement du marqueur par rapport à sa position initiale, (m)
$\overline{d_0}$	Moyenne des déplacements des marqueurs, (m)
HR	Humidité relative, (–)
H_m	Hauteur de la mèche, (m)
j_e	Densité de flux d'évaporation, ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
K	Perméabilité du milieu, (m^2)
M_v	Masse molaire de la vapeur, ($kg.mol^{-1}$)
m_e	Masse d'eau perdue au cours du temps, (kg)
\vec{n}	Vecteur normal unitaire à la surface, (–)
P	Pression dans la solution, (Pa)
Pe	Nombre de Péclet global, (–)
P_v	Pression partielle de vapeur, (Pa)
Q_e	Flux total d'évaporation à la surface de la mèche, ($kg.s^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits, ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	Coordonnée radiale, (m)
r_m	Coordonnée radiale d'un marqueur, (m)
T	Température, (K)
t	Temps, (s)
\vec{V}	Vitesse de Darcy de la solution, ($m.s^{-1}$)
z	Coordonnée axiale, (m)
z_m	Coordonnée axiale d'un marqueur. (m)

Symboles grecs

δ	Distance entre la mèche et la grille métallique, (m)
ϵ	Porosité de la mèche, (–)
μ_s	Viscosité dynamique de la solution saline, ($Pa.s$)
ρ_s	Masse volumique de la solution saline. ($kg.m^{-3}$)
θ	Coordonnée angulaire, (rad)

Indices

<i>0</i>	initial,
<i>cum</i>	valeur cumulée,
<i>exp</i>	valeur expérimentale,
<i>ext</i>	extérieur,
<i>num</i>	valeur numérique,
<i>n</i>	instant <i>n</i> ,
<i>sat</i>	saturation,

LOCALISATION DES EFFLORESCENCES À LA SURFACE DE MILIEUX POREUX SATURÉS

- PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE ET DES OUTILS MIS EN PLACE

Ce travail porte sur la localisation discrète de la cristallisation à la surface d'un milieu poreux saturé en situation de mèche. Avant de débiter cette étude et afin d'expliquer nos motivations, nous allons donner des exemples de cristallisation discrète à la surface de milieux poreux. L'image de la figure 3.1 a été prise au cours d'une expérience test d'évaporation d'une solution saline dans un milieu poreux non-consolidé. Au cours de cette expérience, Manuel Marcoux avait observé la formation d'efflorescences discrètes et "mobiles" à la surface du milieu poreux. La cristallisation n'a eu lieu qu'en quelques points de la surface du milieu et a suivi des cycles de croissance/dissolution, engendrant une sorte de "danse des efflorescences". Aux vues des résultats obtenus lors de ces essais, nous avons décidé de mettre en place une expérience pour comprendre les phénomènes qui entrent en jeu au cours de ce type de cristallisation.



FIGURE 3.1.: *Efflorescences sur un milieu non-consolidé en situation de mèche.*

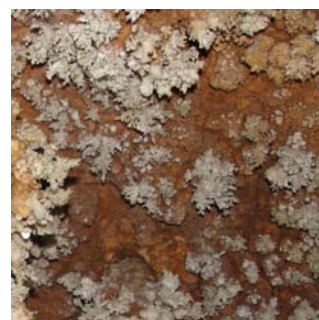
En dehors du laboratoire, des efflorescences discrètes peuvent être observées dans de nombreuses situations réelles. Par exemple, elles peuvent se former sur des fresques, certains sols ou encore sur des parois de grottes, comme illustrées par les photographies de la figure 3.2.



Dégradation d'un pilier d'église
Bologne (Italie)



Cristallisation à la surface d'un sol
Chot el Djerid (Tunisie) ¹



Efflorescences d'aragonite
Mont Fleuri (France) ²

FIGURE 3.2.: *Exemples de formation d'efflorescences discrètes.*

Les objectifs de cette étude se décomposent en deux parties. D'une part, nous souhaitons identifier le ou les mécanismes qui génèrent et contrôlent ce phénomène d'efflorescences discrètes. D'autre part, nous souhaitons mettre en évidence les facteurs influençant la localisation de la cristallisation.

La configuration de l'expérience mise en place ici est proche de celle étudiée précédemment. Le milieu poreux est aussi en situation de mèche et reste totalement saturé car placé en partie dans un réservoir de solution saline. Ce milieu est constitué d'un empilement de billes formant un milieu non-consolidé. Le milieu est cylindrique, clos latéralement, mais ouvert à sa base et à son sommet. A sa base où les billes sont retenues par une grille en nylon, il est donc en contact avec le réservoir. Tandis qu'au sommet, il est ouvert vers un air "sec". Par cette configuration, la surface d'évaporation est réduite à un disque, ce qui simplifie la géométrie par rapport à la situation de mèche du chapitre précédent où l'on avait une surface d'évaporation 3D. Le dessin de la figure 3.3 schématise ce système.

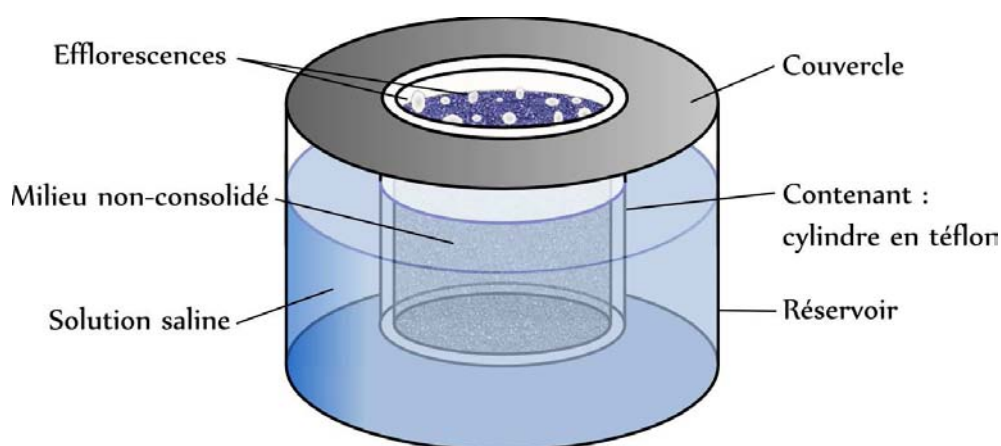


FIGURE 3.3.: *Représentation schématique de la cristallisation sur un milieu non-consolidé saturé et en situation de mèche.*

1. Photographie de M.Prat
2. Photographie de Y. Davit

Ces milieux non-consolidés possèdent des avantages et des désavantages. Les inconvénients sont liés principalement au caractère non-consolidé : problème de planéité et de mouvement des billes lors de la saturation du milieu. Malgré ces désavantages, ils permettent : un nettoyage aisé du milieu, la génération d'un nouveau milieu aléatoire à chaque expérience et une meilleure flexibilité sur les paramètres géométriques du milieu (taille des billes, hauteur de la mèche...). Ces avantages nous ont décidé à utiliser principalement des billes de verre pour réaliser nos expériences.

Nous nous intéressons ici à la localisation de la cristallisation en fonction de deux paramètres : la répartition de la densité de flux d'évaporation le long de la surface et l'hétérogénéité du milieu poreux. Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater l'influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation sur la localisation et la croissance des efflorescences. Ce point va être étudié plus en détail au cours du chapitre 4.

Par ailleurs, l'hétérogénéité du milieu semble jouer un rôle important sur la cristallisation. En effet, on peut observer de nombreuses situations, où lorsqu'un milieu poreux hétérogène est pollué par de l'eau salée, la cristallisation a lieu préférentiellement dans un seul des milieux. Goudie et Viles dans leur livre [35] nous montre le cas d'une dégradation rapide d'une construction composée de briques (cf figure 3.4). Les joints et les briques forment un milieu hétérogène à grande échelle.



FIGURE 3.4.: *Exemple de dommages causés par le sel sur une construction aux Emirats Arabes Unis. Le sel n'a pas provoqué les mêmes dégâts sur les briques et le mortier. Cette image est extraite du livre de Goudie et Viles [35].*

Sur cette photographie, on observe une dégradation progressive des briques et non des joints. La cristallisation a donc eu lieu préférentiellement dans les briques. Nous allons chercher à comprendre les raisons de cette cristallisation sélective à l'aide d'expériences et de simulations sur des milieux hétérogènes modèles.

Les travaux présentés dans les chapitres 4 et 5 sont constitués d'une étude expérimentale, complétée par une étude numérique. Expérimentalement, nous souhaitons analyser l'impact de la répartition de la densité de flux d'évaporation sur la localisation de la cristallisation, ainsi que l'influence des hétérogénéités du milieu poreux sur cette dernière. L'étude numérique fournit un complément d'information vis à vis des expériences et permet donc d'analyser plus en profondeur l'impact de tel ou tel paramètre. Selon les besoins, diverses méthodes numériques sont utilisées aux cours de ces analyses. D'une part, des simulations 2D axi-symétriques du transport de la vapeur dans l'enceinte sont réalisées pour obtenir la répartition de la densité du flux d'évaporation à la surface de la mèche. D'autre part, des calculs sur un réseau de pores 3D vont nous donner accès aux informations concernant l'écoulement et le transport du sel à l'intérieur du milieu poreux. Il est à noter que ces calculs réseaux ne sont effectués que pour des milieux homogènes. Générer un milieu hétérogène avec un fort contraste entre les tailles des pores des milieux est un travail que nous n'avons pas eu le temps de réaliser au cours de cette thèse. Par conséquent, dans le cas des milieux hétérogènes, nous utilisons une approche continue pour calculer de manière couplée le transport de la vapeur, l'écoulement et le transport de sel en 2D axi-symétrique.

Dans ce chapitre introductif, nous détaillons les méthodes mises en place afin de réaliser cette étude, tant expérimentalement (dispositif, protocole et traitement des données), que numériquement (modélisations, algorithmes de calcul et leurs validations). Les résultats obtenus sur l'influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation et sur l'influence des hétérogénéités du milieu sont ensuite présentés respectivement dans le chapitre 4, puis le chapitre 5. Finalement, nous concluons sur les divers résultats et donnons quelques perspectives à ce travail.

3.1 ETUDE EXPÉRIMENTALE

Comme pour l'expérience précédente, nous allons tout d'abord détailler le matériel et le dispositif expérimental utilisés au cours de cette expérience, ainsi que sa mise en place et son déroulement. Puis nous présenterons brièvement le traitement et l'exploitation des données expérimentales. Une partie de ces expériences a été réalisée par deux étudiants stagiaires : Riadh Souissi et Yiming Gu. Suite à un crash de disque dur et des pertes de données, certaines de leur expériences ont été améliorées et réalisées une nouvelle fois.

Les objectifs de cette expérience sont les suivants. D'une part, nous souhaitons visualiser l'apparition des efflorescences à la surface de la mèche, puis faire le lien entre la localisation des cristaux et la répartition de la densité de flux d'évaporation ou des hétérogénéités à grande échelle du milieu. La répartition de la densité de flux d'évaporation à la surface d'une mèche positionnée dans une atmosphère immobile, contrôlée en humidité et en température, dépend de la distance, notée δ , entre cette surface et l'ouverture du cylindre en téflon. Cette distance est donc la hauteur du "ciel" occupé par la phase gazeuse entre la surface du milieu poreux et le haut du cylindre. Dans le cas de milieux hétérogènes, les paramètres intéressants à étudier sont

le contraste de perméabilité et le contraste de porosité entre les deux milieux, r_K et r_e . Nous définissons ces contrastes comme le ratio entre la grandeur du milieu extérieur et la grandeur du milieu intérieur. Les différentes configurations étudiées sont illustrées à l'aide de la figure 3.5. Sur cette figure, on voit par exemple que $r_K = \frac{K_1}{K_2}$.

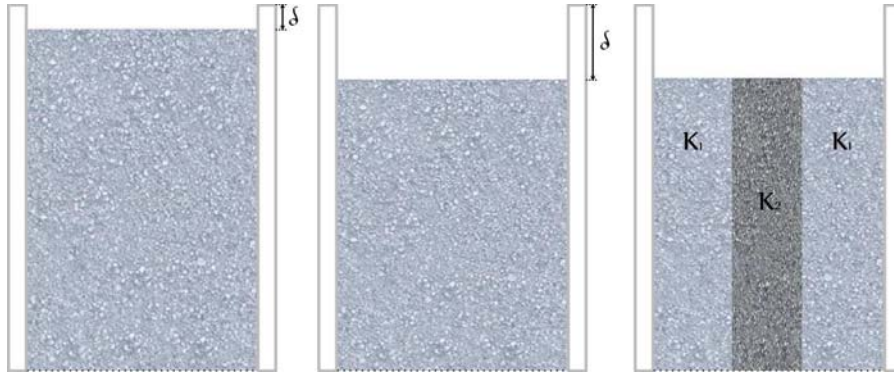


FIGURE 3.5.: *Illustrations des différentes configurations permettant d'étudier l'influence de δ (à gauche et au centre) et des hétérogénéités (à droite).*

3.1.1 Dispositif expérimental

Afin de réaliser ces différents objectifs, nous avons mis en place l'expérience suivante. Le dispositif expérimental se décompose en deux groupes. Le premier correspond au système présenté précédemment sur la figure 3.3. Le milieu poreux non-consolidé est composé d'un empilement de billes de verre hydrophiles, de diamètre compris entre 1 et 1.12 mm. Le milieu n'étant pas consolidé, il est nécessaire de le placer dans un contenant. Dans notre cas, nous utilisons un cylindre creux en téflon¹ de diamètre interne de 38 mm, ce qui nous permet d'avoir une quarantaine de billes sur le diamètre. Ce matériau possède l'avantage d'être hydrophobe, inhibant ainsi le phénomène de creeping qui peut prendre place sur la paroi du cylindre et parasiter l'expérience. Washburn en 1927 s'est intéressé en premier à cette cristallisation sur paroi [106], suivi par Druce, puis Hazlehurst et al. [46]. D'après leur travaux, le creeping est lié à la formation de films liquides entre les efflorescences et la paroi. L'utilisation d'un contenant hydrophobe limitera donc cette cristallisation parasite. Ainsi, les efflorescences vont se former principalement sur la surface du milieu poreux. Une grille en nylon collée sur le bas du cylindre maintient les billes de verre en place. Le cylindre est lui aussi collé sur un couvercle en plexiglas. Ce couvercle sert de support pour centrer et maintenir en hauteur la mèche dans le réservoir. De plus, il limite l'évaporation à la seule surface libre de l'empilement de billes.

Pour les expériences avec une mèche hétérogène, Riadh Souissi a utilisé du sable d'une taille de grains de 110 μm environ pour le centre de la mèche. Au cours de son stage, il s'est avéré que la réalisation d'un milieu hétérogène avec deux milieux non-consolidés n'est pas aisée. De plus, la délimitation entre les deux milieux n'est

1. Certaines expériences ont aussi été réalisées avec un cylindre en verre rendu hydrophobe par un traitement de surface silanisant.

pas nette car le milieu le plus fin s'intercale entre les grains du milieu le plus grossier. Ces inconvénients nous ont amené à créer un milieu hétérogène à l'aide des billes de verre de 1 mm de diamètre et les mèches ROBU en verre fritté, que l'on a utilisées au cours des expériences du chapitre précédent. Les photographies de la figure 3.6 illustrent les deux types de milieu hétérogène et les inconvénients liés au milieu hétérogène "billes + sable".



Billes de verre et sable au centre Billes de verre et verre fritté au centre

FIGURE 3.6.: Exemples de mèches hétérogènes utilisées dans nos expériences.

La seconde partie du dispositif est composée d'une enceinte circulaire régulée en température et humidité relative, d'un plateau de pesée et d'une balance, d'une sonde (RH,T), d'un appareil photographique (images de 3008x2000 pixels, en couleur) et d'un ordinateur relié à l'ensemble des systèmes d'acquisition. La régulation en température se fait à l'aide d'un serpentin entourant l'enceinte relié à un bain thermostaté avec une température de consigne de 22.5°C, et d'un isolant thermique extérieur. L'humidité relative est contrôlée par une solution sursaturée de bromure de lithium disposée au fond de l'enceinte, imposant une humidité relative de 6.5% à sa surface.

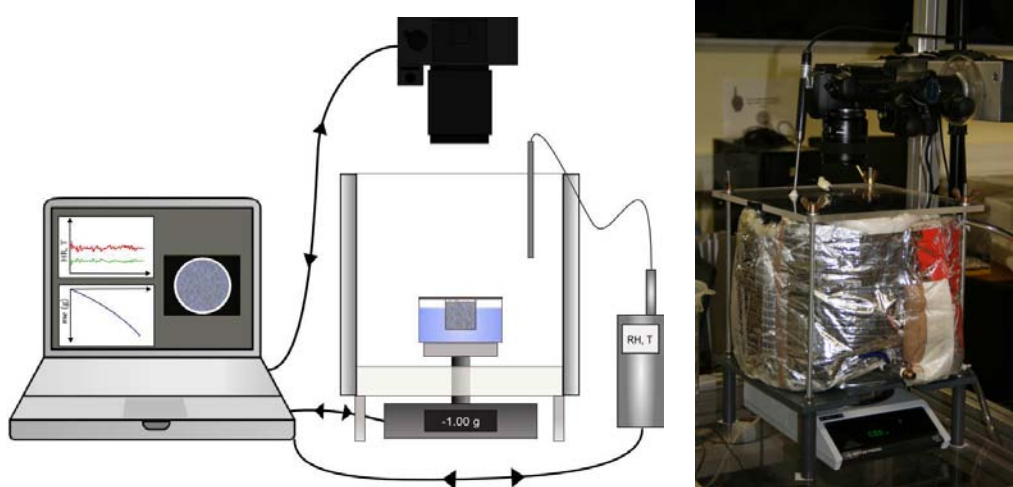


FIGURE 3.7.: Représentation schématique (à gauche) et photographie (à droite) du dispositif expérimental complet.

3.1.2 Protocole expérimental

Ce paragraphe décrit le protocole expérimental utilisé pour les expériences sur les mèches homogènes et les mèches hétérogènes. Dans un premier temps, les billes de verre sont nettoyées. Après un premier bain de Décon90 dilué dans de l'eau chaude, elles sont rincées une dizaine de fois avant d'être séchées au four. Ces billes sont ensuite placées dans le cylindre en téflon. Le couvercle est placé sur le réservoir. Un bouchon en téflon gradué latéralement permet de tasser les billes avant le remplissage du réservoir et de fixer correctement le ciel δ .

Le sel utilisé pour la cristallisation est toujours du *NaCl*. Nous avons choisi une concentration initiale en sel, C_0 , de 0.25 g/g de solution afin d'obtenir rapidement des efflorescences, et de pouvoir négliger l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la concentration en sel (cf [29]). Un perçage sur le couvercle, permet le remplissage du réservoir qui s'effectue en deux parties. Le premier remplissage est stoppé à l'instant où la solution saline commence à mouiller quelques billes en surface. Le bouchon gradué en téflon est placé sur les billes. Afin de compacter l'empilement de billes, l'ensemble est vibré quelques minutes. Les billes se tassent et le milieu devient complètement saturé en solution. Cette opération permet aussi de supprimer d'éventuelles poches d'air piégées lors du remplissage. Après cette étape, il est généralement nécessaire d'ajouter de nouvelles billes pour atteindre le niveau souhaité initialement. Elles sont de nouveau tassées à l'aide du bouchon en téflon. Une petite quantité de solution saline est ajoutée au réservoir, d'une part pour saturer totalement le milieu poreux, d'autre part afin d'assurer la stabilité de l'interface au cours de l'évaporation. En effet, le niveau de solution dans le réservoir baisse au cours de l'évaporation ce qui peut entraîner un recul de l'interface liquide-gaz à l'intérieur de la mèche si le niveau initial de solution n'est pas suffisamment élevé.

Une fois le remplissage terminé, l'ouverture permettant celui-ci est close à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et une plaque de plastique est placée sur l'ouverture du milieu poreux afin de stopper toute évaporation avant le début de l'expérience. Un perçage sur le bouchon en caoutchouc permet d'éviter les différences de pression entre l'air du réservoir et celui de l'enceinte.

Cet ensemble est placé sur le plateau de pesée, et centré à l'intérieur de l'enceinte thermostatée. Après la fermeture de l'enceinte, le ventilateur est mis en route pendant quelques minutes afin d'homogénéiser l'humidité relative dans l'enceinte. Lorsque l'humidité relative dans l'enceinte s'est stabilisée, le ventilateur est stoppé.

Après quelques minutes, la plaque en plastique posée sur l'ouverture de la mèche est retirée et plaquée contre le couvercle de l'enceinte à l'aide d'un système de ficelles. La pesée débute alors, puis les relevés d'humidité relative et de température, et finalement la prise d'image. Il est nécessaire d'ajuster l'intervalle entre deux prises d'image successives selon le ciel présent entre la surface de la mèche et le haut du cylindre (de cinq minutes pour un ciel faible, à une trentaine de minutes pour un ciel important).

L'expérience dure de 1.5 à 8 jours, et se termine généralement lorsque l'une des efflorescences est sortie du cylindre en téflon et s'est développée sur le couvercle.

3.1.3 Traitement des données

Comme pour l'expérience du chapitre précédent, les conditions environnementales sont connues à l'aide des relevés de HR et T . Elles vont nous permettre de simuler le transport de vapeur dans l'enceinte. Le tableau 3.1 rassemble les conditions expérimentales moyennes relevées au cours des différentes expériences.

Type de mèche	δ (mm)	HR (%)	T (°C)
Homogène	2.5	15.2 ± 1.6	22.4 ± 0.1
Homogène	7.5	14.7 ± 1.0	22.4 ± 0.1
Homogène	15	12.4 ± 0.7	22.7 ± 0.1
Hétérogène	15	12.5 ± 0.7	22.5 ± 0.1

TABLE 3.1.: Conditions expérimentales (HR, T) au cours des diverses expériences d'évaporation d'une solution de $NaCl$.

L'évolution temporelle de la masse d'eau perdue par le système formé par l'empilement de billes et le réservoir nous donne accès au flux d'évaporation total à la surface de la mèche. Il est noté $Q_{e,exp}$ et s'obtient en dérivant m_e par rapport au temps (cf chapitre 2). Le suivi de la croissance des efflorescences s'effectue à partir des images légèrement retouchées (N&B en 255 niveaux de gris, augmentation des contrastes). La binarisation de ces images va nous permettre d'extraire différentes informations caractérisant la localisation de la cristallisation ou encore la structure des efflorescences. Le traitement des images est réalisé en partie à l'aide du logiciel ImageJ. Puis afin d'obtenir ces informations sur les efflorescences, diverses opérations sont effectuées de manière itérative sur l'ensemble des images binarisées à partir d'un script Matlab.

3.2 OUTILS NUMÉRIQUES

Les expériences vont nous donner certaines informations : la distribution des efflorescences, le temps de première cristallisation ou encore le flux global d'évaporation à la surface des billes. Néanmoins, elles ne permettent pas de connaître en détails les différents transports qui prennent place au cours de l'évaporation. Pour palier ce manque, nous réalisons diverses simulations numériques qui nous permettent d'analyser ces transports. Certaines vont être effectuées à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics avec une approche continue, d'autres par la méthode des réseaux de pores, une approche discrète du transport en milieu poreux. Cette dernière permet notamment de générer un nombre important de réseaux aléatoires et donc de réaliser une étude statistique, qui serait impossible à mener expérimentalement. Dans cette section, nous allons présenter les méthodologies mises en place pour réaliser les simulations des différents transports qui prennent place dans la situation de mèche saturée. Le transport de vapeur dans l'enceinte, l'écoulement dans l'em-

pilement de billes et le transport de sel induit sont modélisés à partir de plusieurs méthodes selon les besoins spécifiques de ce que l'on souhaite analyser.

3.2.1 Simulations 2D axi-symétriques - Comsol Multiphysics

Transport de la vapeur dans l'enceinte

Les modèles présentés ici vont servir à simuler le transport de vapeur depuis la surface de l'empilement vers la solution hygroscopique. En toute rigueur, la surface de l'empilement de billes saturé correspond à une interface liquide-gaz discontinue et de géométrie rugueuse. Dans ce qui suit, cette interface hétérogène est assimilée à une surface plane homogène (voir figure 3.8).

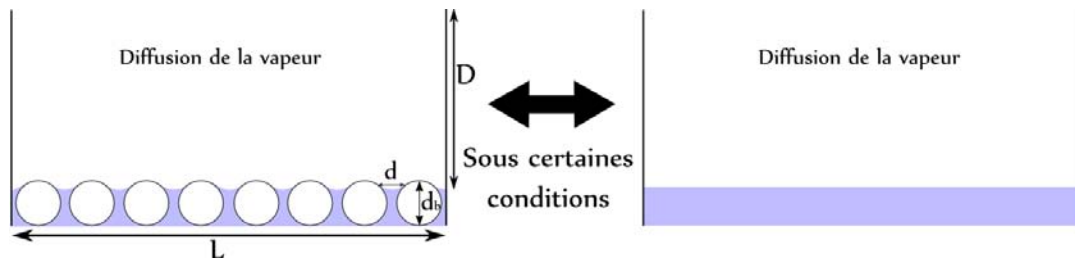
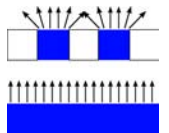


FIGURE 3.8.: Représentation 2D de l'équivalence entre surface d'évaporation hétérogène et surface équivalente homogène.

Dans notre configuration, cette approximation n'engendre pas d'erreur importante sur la modélisation du transport de vapeur comme l'ont montré différents travaux (cf [102], [86], [33]). En effet, Suzuki et Maeda [102] ont étudié le processus d'évaporation sur une interface discontinue plane, représentant la surface d'un milieu poreux saturé 2D, où la courbure des ménisques n'est pas prise en compte. Une partie de leur analyse porte sur la modélisation de l'évaporation dans le cas d'une diffusion pure de la vapeur. Leur étude montre que deux grandeurs géométriques jouent un rôle sur le ratio entre le flux d'évaporation à la surface du milieu poreux et une interface totalement liquide. Il s'agit du ratio entre l'épaisseur de la couche de diffusion externe et la longueur caractéristique d'un pore à l'interface, et de la fraction de surface liquide à l'interface. Dans notre système (voir figure 3.8), ces deux grandeurs correspondent à $\frac{D}{d}$ et $\frac{d}{d_b}$. Lorsque $\frac{D}{d} \gg 1$ et $\frac{d}{d_b} > 0.5$ (ce qui est le cas pour notre configuration), Suzuki et Maeda donnent un ratio pratiquement égal à 1 entre les deux flux d'évaporation. Les hétérogénéités de la densité de flux à la surface des zones liquides compensent le fait que la surface ne soit pas totalement recouverte de liquide.

Notons aussi que Geoffroy et al. [33] ont réalisé une étude similaire pour un milieu poreux saturé 3D. Leur travaux confirment les résultats obtenus par Suzuki et Maeda. De plus, ils ont étudié l'influence de la courbure des ménisques à la surface du milieu poreux sur le flux total d'évaporation. La courbure des ménisques a une influence sur le flux lorsque elle est très prononcée. Cette influence diminue avec la finesse du milieu poreux, correspondant au ratio $\frac{L}{d_b}$. Au cours de nos expériences, le ratio



$\frac{L}{d_b}$ est de 38. En addition, les empilements de billes sont totalement saturés, ce qui nous permet donc de supposer que la courbure des interfaces est assez faible et aura donc peu d'effet sur le flux total d'évaporation.

Ainsi, en étendant les résultats de ces deux études à notre surface 3D particulière, on peut donc considérer que l'approximation de la surface hétérogène de l'empilement par une surface équivalente homogène et plane ne va pas engendrer d'erreur importante au cours des simulations à l'échelle de l'enceinte.

Dans un premier temps, on fait l'hypothèse que le transport de vapeur dans l'air de l'enceinte se fait uniquement par diffusion, l'enceinte étant fermée et la convection naturelle supposée négligeable. L'enceinte et le système "empilement de billes et réservoir" forment une géométrie de révolution par rapport au centre de la mèche. On peut se limiter dans ce cas, à des simulations 2D axi-symétriques (r, z) , en régime stationnaire. La géométrie est schématisée sur la figure 3.9.

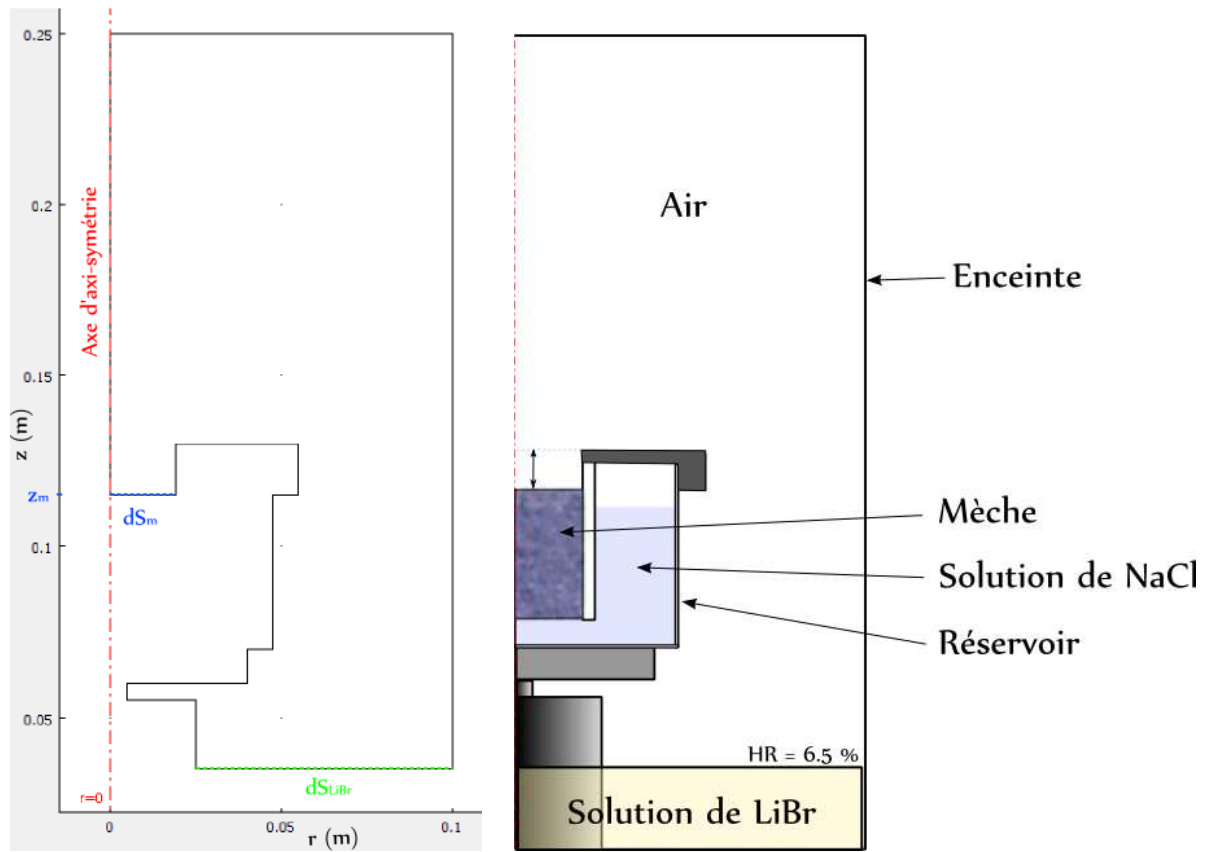


FIGURE 3.9.: *Géométrie 2D axi-symétrique pour le calcul du transport de vapeur dans l'enceinte (à gauche) et représentation en coupe du dispositif expérimental (à droite).*

Dans le cas de la diffusion de la vapeur dans l'air et en assimilant l'air humide à un gaz parfait, la concentration de vapeur (massique ou molaire), la fraction massique de vapeur, la pression partielle de vapeur et l'humidité relative, sont des variables équivalentes. Elles sont toutes reliées entre elles par des relations simples. Pour cette

première modélisation, nous avons choisi de travailler en pression partielle de vapeur, notée P_v .

Le système à résoudre pour la pression partielle de vapeur se résume à :

$$\nabla \cdot (D_v \nabla P_v) = 0 \quad (3.1)$$

$$P_v = P_{v,sat} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.2)$$

$$P_v = P_{v,LiBr} \quad \text{sur } dS_{LiBr} \quad (3.3)$$

$$(D_v \nabla P_v) \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{sur les autres frontières} \quad (3.4)$$

où D_v est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, $P_{v,sat}$ la pression partielle de vapeur à l'équilibre à la surface du milieu poreux, $P_{v,LiBr}$ la pression partielle de vapeur à l'équilibre à la surface d'une solution sursaturée de $LiBr$ et \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la frontière considérée. Ces différentes grandeurs dépendent de la température de l'air humide. Pour chaque ciel, nous les ajustons en fonction de la température moyenne relevée dans l'enceinte. Pour le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, nous utilisons une approximation polynômiale des données expérimentales obtenues par Bolz and Tuve [9] :

$$D_v(T) = -2.775e^{-6} + 4.479e^{-8}T + 1.656e^{-10}T^2 \quad (3.5)$$

où nous rappelons que T est la température en Kelvin. De plus, nous supposons ici que le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air ne dépend pas de la pression partielle de vapeur. En ce qui concerne $P_{v,sat}$, son évolution avec la température est approchée par :

$$P_{v,sat}(T) = 7.619e^{-2}(T - 273.15)^3 - 0.4365(T - 273.15)^2 + 66.78(T - 273.15) + 556.2 \quad (3.6)$$

Les données de l'OIML sur les solutions hygroscopiques [114] indiquent une faible diminution de l'humidité relative imposée par une solution de $LiBr$ lorsque la température augmente : de 7.4 % à 5°C à 5.2 % à 80°C. Cette évolution est linéaire entre 20 et 35°C, ce qui nous donne la relation suivante pour $P_{v,LiBr}$ en fonction de la température :

$$P_{v,LiBr}(T) = (-4.000e^{-4}T + 0.1833)P_{v,sat}(T) \quad (3.7)$$

Cette relation donne des variations de $P_{v,LiBr}$ relativement faibles pour nos variations de température d'une expérience à l'autre, qui peuvent donc être négligées.

Ces simulations vont nous servir à obtenir la répartition de la densité de flux d'évaporation, j_e , en fonction de r et de δ . Nous rappelons que cette densité se calcule à partir du gradient de P_v à la surface du milieu poreux :

$$j_e(r) = - \left(\frac{D_v M_v}{RT} \nabla P_v \right) (r) \cdot \vec{n} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.8)$$

où \vec{n} est la normale à la surface orientée vers l'intérieur du domaine.

Par intégration de cette densité sur la totalité de la surface de la mèche, nous obtenons $Q_{e,num}$, le flux global d'évaporation (donné par l'équation 3.9) qui va pouvoir être comparé à la valeur expérimentale.

$$Q_{e,num} = \int_0^{2\pi} \int_0^{r_m} j_e(r) r dr d\theta \quad (3.9)$$

où r_m est le rayon de la mèche.

Afin de valider cette hypothèse de diffusion pure de la vapeur dans l'enceinte, nous avons réalisé des expériences d'évaporation sur nos empilements de billes, saturés par de l'eau pure et pour différentes valeurs de δ . Ainsi, la cristallisation ne vient pas perturber l'évaporation et permet une meilleure comparaison des flux. Les résultats expérimentaux et numériques sont présentés dans le tableau 3.2.

δ (mm)	2.5	7.5	15
$Q_{e,exp}$ (kg/s)	$3.95 e^{-8}$	$3.34 e^{-8}$	$2.85 e^{-8}$
$Q_{e,num}$ (kg/s)	$2.46 e^{-8}$	$1.99 e^{-8}$	$1.56 e^{-8}$
Ecart relatif (%)	37.7	40.4	45.3

TABLE 3.2.: Flux globaux d'évaporation expérimentaux et numériques avec une hypothèse de diffusion pure.

Il s'avère que les flux obtenus numériquement sont nettement plus faibles que les flux expérimentaux. Notre hypothèse de transport de la vapeur en régime diffusif pur n'est donc pas valide. Dans notre configuration, la convection naturelle induite par les gradients de concentration de vapeur dans l'air n'est pas négligeable. Nous l'avons donc ajoutée à notre modèle précédent.

Nous considérons l'air de l'enceinte comme un mélange gazeux binaire : "air sec + vapeur". Les propriétés physiques de l'air vont dépendre de sa teneur en vapeur. Afin de simplifier les diverses équations et relations qui vont suivre, nous avons choisi de travailler avec les fractions massiques des deux composants, X_a pour l'air sec et X_v pour la vapeur d'eau. Les simulations sont effectuées en régime instationnaire pour faciliter le calcul de la convection.

L'équation pour le transport de vapeur devient :

$$\frac{\partial \rho X_v}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho X_v \vec{u}) - \nabla \cdot (D_v \rho \nabla X_v) = 0 \quad (3.10)$$

où ρ est la masse volumique de l'air humide et \vec{u} le vecteur vitesse induit par la convection naturelle. En utilisant l'équation de conservation de la masse appliquée à l'air humide :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (3.11)$$

on peut ré-écrire l'équation 3.10 de la façon suivante :

$$\rho \frac{\partial X_v}{\partial t} + \rho \vec{u} \cdot \nabla X_v - \nabla \cdot (D_v \rho \nabla X_v) = 0 \quad (3.12)$$

Notons aussi que dans l'ensemble du domaine : $X_v + X_a = 1$. Il n'est donc pas utile de résoudre d'équation pour X_a .

Le bilan de quantité de mouvement complète le système d'équations :

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = -\nabla P + \mu \nabla \cdot (\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) + \rho \vec{g} \quad (3.13)$$

avec μ la viscosité dynamique de l'air humide. Si l'on assimile l'air humide à un mélange de gaz parfaits, sa masse volumique dépend de X_v et s'écrit :

$$\rho = \frac{M_a M_v P}{(M_v(1 - X_v) + X_v M_a) R T} \quad (3.14)$$

M_a et M_v étant les masses molaires de l'air sec et de l'air humide. La pression dans l'enceinte intervient dans cette relation, ajoutant un couplage supplémentaire. Néanmoins, on peut décomposer P en $P_{atm} + \tilde{P}$, où P_{atm} est la pression atmosphérique et \tilde{P} les fluctuations de pression induites par la convection naturelle. Ces fluctuations sont très faibles devant la pression atmosphérique. Il est donc possible de négliger leur impact sur la masse volumique. L'équation 3.14 devient :

$$\rho = \frac{M_a M_v P_{atm}}{(M_v(1 - X_v) + X_v M_a) R T} \quad (3.15)$$

La viscosité dynamique de l'air humide peut aussi se mettre sous la forme :

$$\mu = \frac{M_v(1 - X_v)\mu_a + 0.7887 M_a X_v \mu_v}{M_v(1 - X_v) + 0.7887 M_a X_v} \quad (3.16)$$

où μ_a et μ_v sont respectivement les viscosités dynamiques de l'air sec et de la vapeur. Cette relation, ainsi que les approximations pour μ_a et μ_v , sont tirées de l'article de Tsilingiris [104] traitant des propriétés de l'air humide.

Le problème complet pour le transport de vapeur se résume donc à :

$$\rho \frac{\partial X_v}{\partial t} + \rho \vec{\mathbf{u}} \cdot \nabla X_v = \nabla \cdot (D_v \rho \nabla X_v) \quad (3.17)$$

$$X_v = X_{v,sat} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.18)$$

$$X_v = X_{v,LiBr} \quad \text{sur } dS_{LiBr} \quad (3.19)$$

$$(\rho \vec{\mathbf{u}} X_v - D_v \rho \nabla X_v) \cdot \vec{\mathbf{n}} = 0 \quad \text{sur les autres frontières} \quad (3.20)$$

Pour obtenir les valeurs des fractions massiques aux frontières, il est nécessaire d'écrire X_v en fonction de P_v :

$$X_v = \frac{M_v P_v}{M_a(P_{atm} - P_v) + M_v P_v} \quad (3.21)$$

en considérant toujours que $P \simeq P_{atm}$.

Le problème associé à l'écoulement induit par la convection s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{\mathbf{u}}) = 0 \quad (3.22)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{\mathbf{u}}}{\partial t} + \rho \vec{\mathbf{u}} \cdot \nabla \vec{\mathbf{u}} = -\nabla \tilde{P} + \mu \nabla \cdot (\nabla \vec{\mathbf{u}} + \nabla \vec{\mathbf{u}}^T) + \rho \vec{\mathbf{g}} \quad (3.23)$$

$$u_z = -\frac{D_v}{1 - X_{v,sat}} \frac{\partial X_v}{\partial z} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.24)$$

$$u_z = -\frac{D_v}{1 - X_{v,LiBr}} \frac{\partial X_v}{\partial z} \quad \text{sur } dS_{LiBr} \quad (3.25)$$

$$\vec{\mathbf{u}} = \vec{\mathbf{0}} \quad \text{sur les autres frontières} \quad (3.26)$$

Les conditions aux limites pour la vitesse sur dS_m et dS_{LiBr} sont liées respectivement à l'évaporation et l'absorption de vapeur sur ces deux frontières. L'expression de la vitesse de l'air humide sur une surface où a lieu un changement de phase est extraite de l'article de Benkhalifa et al. [7]. Elle s'obtient aisément en écrivant que la densité de flux d'air sec est nulle sur l'interface. Par exemple, sur la surface de la mèche où $\vec{n} = \vec{e}_z$, on peut écrire :

$$j_a = \rho(1 - X_v)u_z + \rho D_v \frac{\partial X_v}{\partial z} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad u_z = -\frac{D_v}{1 - X_v} \frac{\partial X_v}{\partial z} \quad (3.27)$$

Les grandeurs qui nous intéressent sont toujours j_e le long de dS_m et $Q_{e,num}$ associé. La densité de flux d'évaporation n'est plus écrite en fonction de P_v , mais en fonction de X_v , soit :

$$j_e = \rho X_v u_z - D_v \rho \frac{\partial X_v}{\partial z} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.28)$$

En injectant dans cette relation l'expression de la vitesse obtenue dans l'équation 3.27, le flux devient :

$$j_e = -\frac{\rho D_v}{1 - X_v} \frac{\partial X_v}{\partial z} \quad \text{sur } dS_m \quad (3.29)$$

Nous nous intéressons aux résultats des simulations lorsque le régime stationnaire est atteint. Des représentations des champs de X_v et de l'écoulement induit par la convection naturelle sont tracés sur la figure 3.10.

Ils illustrent la répartition de la vapeur dans l'enceinte ainsi que les mouvements de convection induits par le gradient de masse volumique de l'air humide. Les nouveaux flux globaux d'évaporation sont présentés dans le tableau 3.3.

δ (mm)	2.5	7.5	15
$Q_{e,exp}$ (kg/s)	$3.95 e^{-8}$	$3.34 e^{-8}$	$2.85 e^{-8}$
$Q_{e,num}$ (kg/s)	$3.63 e^{-8}$	$2.82 e^{-8}$	$2.11 e^{-8}$
Ecart relatif (%)	8.10	15.6	26.0

TABLE 3.3.: Flux globaux d'évaporation expérimentaux et numériques pour un transport de vapeur diffusif et convectif.

Les flux d'évaporation calculés à partir de ces nouvelles simulations ne correspondent toujours pas à ceux obtenus expérimentalement. Néanmoins, l'écart entre simulations et expériences est nettement moins important que pour une hypothèse de diffusion pure.

Sur la figure 3.11, les répartitions de densité de flux le long de la surface sont comparées pour les deux types de simulation. La densité de flux a été adimensionnée par la densité de flux moyenne : $j_{e,ref} = \frac{Q_{e,num}}{\pi r_m^2}$.

L'allure des profils de densité de flux est similaire pour les deux modèles, mais non identique. De façon générale, j_e augmente avec r et ce quelque soit le ciel. De plus, les variations des densités le long des profils augmentent lorsque le ciel diminue. L'ajout de la convection naturelle au modèle diffusif pur renforce cette tendance en

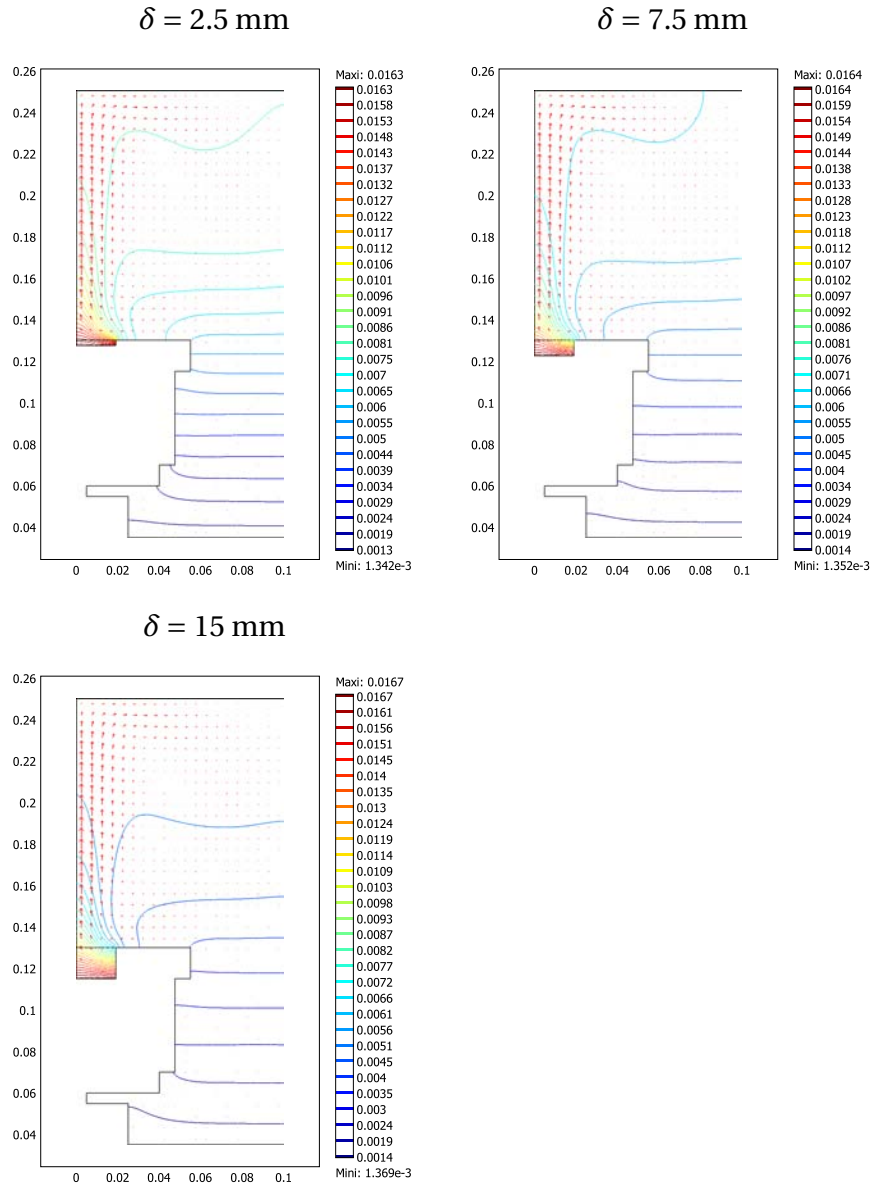


FIGURE 3.10.: *Iso- X_v et vecteur vitesse de l'air humide pour différents ciels.*

amplifiant les variations. Les champs de X_v à proximité de l'interface vont nous permettre de comprendre cette différence entre les profils. Ils sont représentés dans la figure 3.12 sous la forme d'iso- X_v .

Dans le cas diffusif, les variations de la densité de flux d'évaporation sont simplement liées à la géométrie du système. Lorsque l'on prend en compte la convection naturelle, l'amplitude des variations de j_e augmente en raison de l'écoulement vertical qui prend place au centre de l'enceinte, résultant du fait que la masse volumique de l'air humide est inférieure à celle de l'air sec. Le gradient de X_v est alors nettement moins important au centre de la mèche qu'à sa périphérie, en comparaison avec les résultats pour de la diffusion pure.

Ainsi l'ajout de la convection naturelle ne modifie pas uniquement l'intensité de l'évaporation, mais aussi sa distribution le long de l'interface par rapport au cas dif-

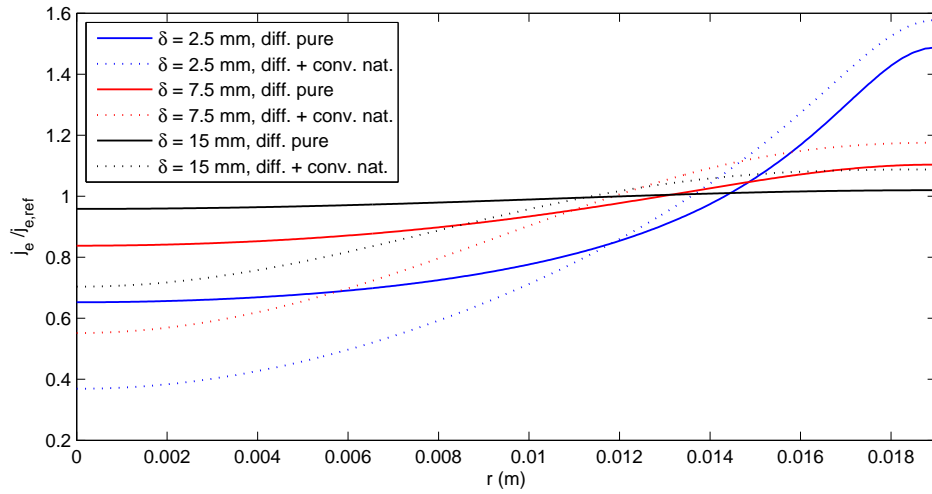


FIGURE 3.11.: *Profils adimensionnés de la densité de flux d'évaporation le long de la surface de la mèche, pour les deux modèles.*

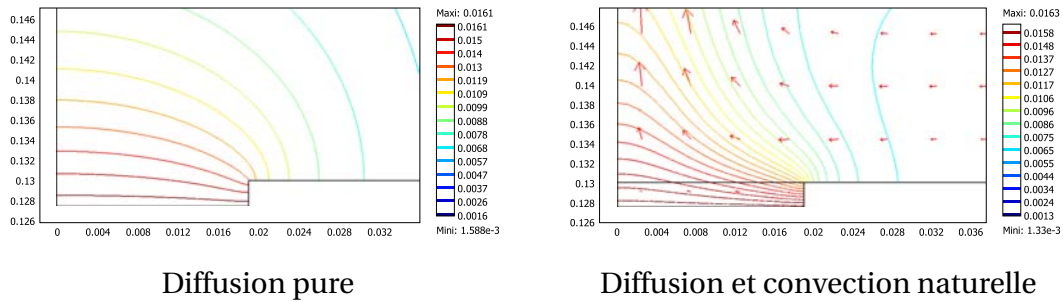


FIGURE 3.12.: *Iso- X_v à proximité de l'interface du milieu poreux pour $\delta = 2.5$ mm.*

fusif pur. Dans la suite de ce travail, nous supposons que les répartitions de j_e le long de la mèche gardent les mêmes allures que celles obtenues aux cours des simulations avec convection naturelle. Cependant, nous appliquerons un coefficient correcteur afin de faire correspondre le flux numérique global à la valeur expérimentale.

Notons aussi que nous avons supposé que la convection naturelle prenait place de façon 2D axi-symétrique. Cette hypothèse mériterait d'être validée par un calcul 3D dans l'enceinte. On ne peut exclure totalement la possibilité qu'un unique "rouleau" de convection se forme au dessus de la mèche rendant caduc l'hypothèse de transport axi-symétrique et ce qui modifierait fortement les répartitions de densité de flux. Cependant, les résultats obtenus expérimentalement ne montrent pas de forte dissymétrie sur la localisation de la cristallisation, ce qui tend à confirmer que la convection naturelle prend place de manière axi-symétrique.

Écoulement et transport du sel - approche continue

Dans une première approche, nous supposons que la mèche peut être représentée par un milieu continu équivalent à l'empilement de billes. Le calcul précédent sur le transport de vapeur est couplé aux simulations de l'écoulement et du transport de sel de la mèche.

L'écoulement est déterminé par la loi de Darcy et l'équation de conservation de la masse dans la phase liquide :

$$\vec{V} = -\frac{1}{\mu_s} \mathbf{K} \cdot (\nabla P - \rho_s \vec{g}) \quad (3.30)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (3.31)$$

où \vec{V} est la vitesse de filtration de la solution saline, \mathbf{K} le tenseur de perméabilité du milieu, μ_s la viscosité dynamique et ρ_s la masse volumique de la solution. Dans l'équation 3.31, la masse volumique de la solution est supposée constante, ce qui n'est vrai que dans une hypothèse de soluté dilué ou pour des variations de concentration relativement faible (cas dans lequel nous nous sommes placés en choisissant C_0 proche de la saturation).

Sur la surface supérieure de la mèche, dS_m , la vitesse de la solution est imposée par la densité de flux d'évaporation, afin d'équilibrer l'apport et la perte d'eau à l'interface :

$$\vec{n} \cdot \vec{V}(r, H_m) = \frac{j_e(r)}{\rho_s} \quad (3.32)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal vers l'extérieur de la mèche et H_m la hauteur de la mèche. La surface étant plane, cette équation se résume à :

$$V_{int}(r) = \frac{j_e(r)}{\rho_s} \quad (3.33)$$

avec V_{int} la vitesse verticale de l'écoulement à l'interface.

La base de la mèche est supposée être à pression constante :

$$P = P_{res} \quad \text{sur } dS_{res} \quad (3.34)$$

où P_{res} est la pression dans le réservoir.

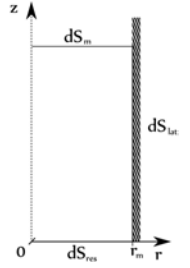
Le transport du sel en solution est régi par le système suivant :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla C - \epsilon D_{s,eff} \Delta C = 0 \quad (3.35)$$

$$C = C_0 \quad \text{sur } dS_{res} \quad (3.36)$$

$$(\vec{V} C - \epsilon D_{s,eff} \nabla C) \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{sur les autres frontières} \quad (3.37)$$

avec C la concentration moyenne en sel, ϵ la porosité de la mèche et $D_{s,eff}$ le coefficient de diffusion effectif du sel dans l'eau. Les conditions aux limites sont donc une condition de concentration constante dans le réservoir et une condition de flux nul sur les parois du cylindre et au sommet de la mèche. Nous supposons ici que la dispersion du sel dans la mèche est isotrope et constante. Le nombre de Péclet



de pore imposé par l'évaporation n'est pas suffisamment important pour que l'on tienne compte de l'écoulement dans le coefficient de dispersion. Celui-ci se résume alors à un coefficient de diffusion effectif que l'on peut approcher par diverses relations proposées dans la littérature (Maxwell, Weissberg [107], Whitaker [108], Boudreau [11]...). Nous avons choisi d'utiliser la relation empirique obtenue par Kim et al. [47]. Elle est valable pour des empilements de particules et pour une porosité comprise entre 0 et 0.5, et permet d'écrire le coefficient de diffusion effectif comme :

$$D_{s,eff} = \epsilon^{0.4} D_s \quad (3.38)$$

Comme indiqué précédemment, on suppose que l'écoulement est découplé du transport de C . Or, il est vrai que les propriétés physiques de la solution telles que ρ_s ou μ_s vont dépendre de la concentration en sel. Cependant, les expériences débutent avec une concentration initiale en sel de 0.25 g/g de solution, proche de la concentration de saturation. On peut donc négliger les variations des propriétés physiques de la solution au cours des simulations. Par conséquent, l'écoulement peut être calculé en régime stationnaire, indépendamment du calcul du transport de sel. Les résultats pour P et \vec{V} sont sauvegardés, puis injectés dans le calcul instationnaire pour C .

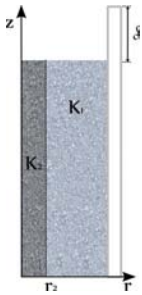
Dans le cas des mèches homogènes, la distribution de densité de flux d'évaporation obtenue à partir du modèle précédent de transport de vapeur est imposée comme condition à la limite pour le calcul du champ de pression dans la mèche. L'influence de δ sur l'écoulement et le transport du sel est analysée.

En ce qui concerne les mèches hétérogènes, les paramètres que l'on souhaite étudier ici sont le contraste de perméabilité et le contraste de porosité, notés r_K et r_ϵ . Il s'agit des ratios entre la propriété du milieu extérieur, par exemple K_1 pour la perméabilité, et celle du milieu central, par conséquent K_2 . Le milieu central correspond à r compris entre 0 et r_2 , le rayon délimitant le milieu central. Afin de faciliter les calculs, la variation des propriétés entre les deux milieux est approchée par une fonction de Heaviside arrondie, implémentée directement dans Comsol Multiphysics. Pour la perméabilité, cette fonction s'écrit :

$$K(r) = (K_1 - K_2) flc2hs(r - r_2, \Delta r) + K_2 \quad (3.39)$$

où $flc2hs$ vaut 0 si $r < r_2 - \Delta r$ et 1 si $r > r_2 + \Delta r$. La fonction pour la porosité est similaire. Par ailleurs, afin de limiter les erreurs numériques, le domaine a été maillé finement dans la zone proche de l'interface et dans la zone de frontière entre les deux milieux (la taille des mailles d_{maille} y a été choisie de façon à avoir $\Delta r \gg d_{maille}$).

Pour une distribution de densité de flux donnée, et supposée uniforme le long de la surface, nous nous intéresserons au temps de première cristallisation, à la localisation de la cristallisation, et ce pour différentes valeurs de r_K et r_ϵ .



Transport du sel en régime stationnaire et pour un écoulement uniforme - solution analytique 1D

En supposant une évaporation uniforme à la surface d'une mèche homogène, l'écoulement qui prend place dans la phase liquide est lui aussi uniforme. La vitesse de la solution est donc constante et imposée par le flux d'évaporation :

$$V = V_{int} = \frac{Q_e}{\rho_s \pi r_m^2} \quad (3.40)$$

Le transport du sel en régime stationnaire est lui aussi 1D. Le problème à résoudre s'écrit :

$$V \frac{dC}{dz} - \epsilon D_{s,eff} \frac{d^2 C}{dz^2} = 0 \quad (3.41)$$

$$C = C_0 \quad \text{au niveau du réservoir (en } z = 0) \quad (3.42)$$

$$VC - \epsilon D_{s,eff} \frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{au niveau de l'interface (en } z = H_m) \quad (3.43)$$

Cette EDO a une solution analytique de la forme :

$$C(z) = C_0 e^{\frac{Vz}{\epsilon D_{s,eff}}} \quad (3.44)$$

En injectant l'expression du nombre de Péclet global ($Pe = \frac{VH_m}{\epsilon D_{s,eff}}$) dans cette équation, on obtient finalement l'évolution de C dans la mèche :

$$C(z) = C_0 e^{Pe \frac{z}{H_m}} \quad (3.45)$$

3.2.2 Simulations 3D - réseau de pores

Les modèles continus ne permettent pas de restituer les hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux. Le caractère discret de la cristallisation ne pourra donc pas être prédit par ce type d'approche. A l'inverse des simulations numériques directes en maillant totalement la phase liquide de l'empilement prendraient en compte les hétérogénéités du milieu, mais ne seraient pas réalisables (trop d'éléments de calcul). Les réseaux de pores sont un compromis entre les deux approches. Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode pour simuler l'écoulement et le transport du sel dans la mèche saturée 3D. Notons que le transport de la vapeur dans l'air n'est pas simulé aux cours de ces calculs. La répartition des densités de flux le long de la surface de la mèche est extraite des simulations 2D sous Comsol Multiphysics et sert de condition à la limite pour l'écoulement à l'interface. L'écoulement (P , \vec{V}) et le transport de sel (C) sont simulés sous les mêmes hypothèses que pour l'approche continue, le premier toujours en régime stationnaire et le second en régime transitoire.

La forme générale de notre réseau est cylindrique pour correspondre à la configuration expérimentale. La distance entre chaque pore correspond à un diamètre de bille. Le réseau possède 37 pores sur son diamètre. Le nombre de pores sur la hauteur du réseau dépend de δ et varie entre 35 et 48 pores. La figure suivante donne

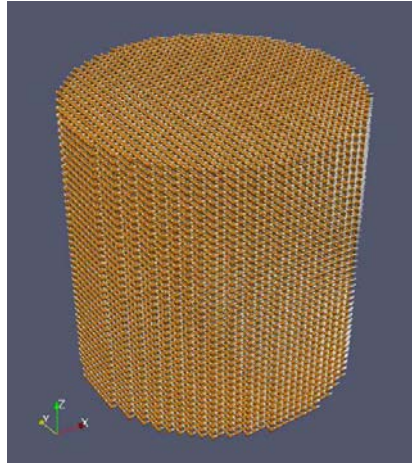


FIGURE 3.13.: *Géométrie d'un réseau de pores 3D cylindrique.*

une représentation de cette structure 3D.

Le principe général de la modélisation des transports en milieu poreux par la méthode des réseaux de pores a déjà été présenté dans la partie I. Pour achever ce chapitre introductif, nous détaillons brièvement l'application de cette technique au cas de notre mèche cylindrique 3D saturée, où nous souhaitons modéliser l'écoulement et le transport de sel dissous pour une évaporation avec interface stabilisée. Deux modèles réseaux ont été développés et sont présentés dans l'annexe A de ce document.

Le premier modèle de réseau de pore qui a été mis en place est une approche directe. Cette méthode est dite directe car les propriétés de transport sont définies directement à partir des données géométriques du réseau. La structure du réseau est entièrement définie (volume et forme des pores, longueurs et diamètres des liaisons). Cependant, les résultats obtenus avec cette méthode n'étaient pas satisfaisant pour des comparaisons directes avec l'expérience. Par conséquent, un nouveau modèle réseau a été développé.

Ce second modèle est basé sur une correspondance entre les équations du modèle continu et les équations associées à un élément de calcul du réseau. Les géométries du pore et de liaisons ne sont pas définies. Seule une "porosité" est associée à l'élément de calcul et un diamètre de liaisons pour les transports entre pores (écoulement et sel).

Ces deux méthodes sont détaillées dans l'annexe A, où le lecteur trouvera la description des techniques (géométries, discrétisations, diagramme de séquence) ainsi qu'une validation des algorithmes développés.

NOMENCLATURE

Symboles romains

C	Concentration en sel dans la mèche, (g/g de solution)
d_b	Diamètre des billes, (m)
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air humide, ($m^2.s^{-1}$)
D_s	Coefficient de diffusion du sel dans l'eau, ($m^2.s^{-1}$)
$D_{s,eff}$	Coefficient de diffusion effectif du sel en solution dans la mèche, ($m^2.s^{-1}$)
\vec{g}	Gravité, ($m.s^{-2}$)
H_m	Hauteur de la mèche, (m)
j_e	Densité de flux d'évaporation, ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
j_i	Densité de flux massique de l'espèce i, ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
m_e	Masse d'eau perdue par le système "mèche - réservoir", (kg)
M_i	Masse molaire de l'espèce i, ($kg.mol^{-1}$)
\vec{n}	Vecteur unitaire normal, (—)
P	Pression, (Pa)
\tilde{P}	Fluctuations de pression, (Pa)
P_i	Pression partielle de l'espèce gazeuse i, (Pa)
Q_e	Flux total d'évaporation à la surface de la mèche, ($kg.s^{-1}$)
K	Perméabilité du milieu, (m^2)
R	Constante des gaz parfaits, ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	Coordonnée radiale, (m)
r_K	Contraste de perméabilité entre le milieu externe et le milieu interne, (—)
r_m	Rayon de la mèche, (m)
r_e	Contraste de porosité entre le milieu externe et le milieu interne, (—)
r_2	Rayon du milieu interne, (m)
S	Surface, (m^2)
T	Température, (K)
t	Temps, (s)
\vec{u}	Vecteur vitesse induite par la convection naturelle, ($m.s^{-1}$)
\vec{V}	Vecteur vitesse de Darcy dans la mèche, ($m.s^{-1}$)
X_i	Fraction massique de l'espèce i, (—)
z	Coordonnée axiale, (m)

Symboles grecs

δ	Hauteur du ciel, (m)
ϵ	Porosité de la mèche, (—)
θ	Coordonnée angulaire, (rad)
μ	Viscosité dynamique de l'air humide, (Pa.s)
μ_i	Viscosité dynamique de l'espèce i, (Pa.s)
ρ	Masse volumique de l'air humide, ($kg.m^{-3}$)
ρ_s	Masse volumique de la solution saline, ($kg.m^{-3}$)

Indices

<i>0</i>	initial,
<i>1</i>	milieu externe,
<i>2</i>	milieu interne,
<i>a</i>	air sec,
<i>atm</i>	atmosphérique,
<i>e</i>	évaporation,
<i>eff</i>	effectif,
<i>exp</i>	valeur expérimentale,
<i>int</i>	interface,
<i>LiBr</i>	solution de bromure de lithium,
<i>num</i>	valeur numérique,
<i>ref</i>	référence,
<i>res</i>	réservoir,
<i>sat</i>	saturation,
<i>v</i>	vapeur,
<i>z</i>	composante axiale du vecteur.

INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE LA DENSITÉ DE FLUX D'ÉVAPORATION SUR LA LOCALISATION DES EFFLORESCENCES

Nous allons nous intéresser à l'influence du flux d'évaporation sur la localisation de la cristallisation. Trois expériences sont réalisées pour des empilements de billes de diamètre 1 mm, ayant des ciels différents $\delta = 2.5, 7.5$ et 15 mm. Comme on a pu le constater dans le cas de l'eau pure, ces différents ciels modifient le flux d'évaporation global ainsi que la répartition de la densité de flux à la surface de la mèche. Les simulations numériques du transport de vapeur nous permettent d'obtenir cette répartition, soit $j_e(r)$. Sur la figure 4.1, nous les avons représentées pour différents ciels en adimensionnant j_e par $j_{e,ref} = \frac{Q_{e,tot}}{\pi r_m^2}$, les ciels allant de 0 à 20 mm. En $r = 0$ mm nous sommes au centre de la mèche, et en $r = 19$ mm à sa périphérie.

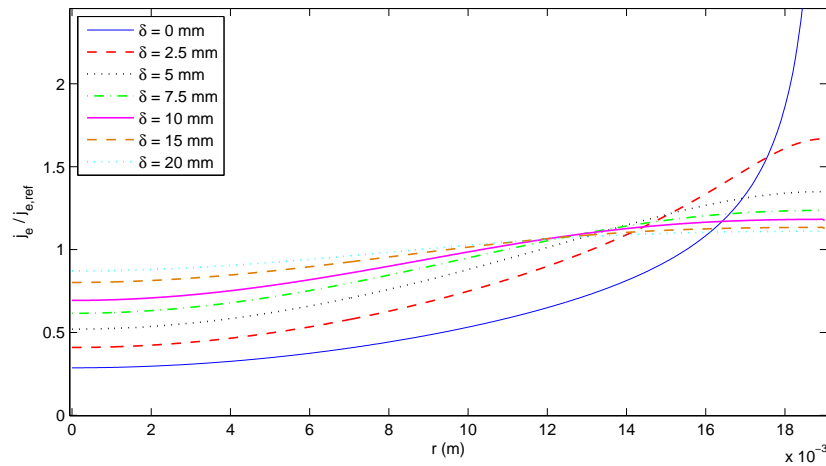


FIGURE 4.1.: Répartition à la surface de la mèche des densités flux d'évaporation adimensionnées, pour différents ciels.

Ces différents graphes indiquent que la densité de flux d'évaporation est plus importante au bord de la mèche qu'au centre. L'ensemble des densités de flux augmentent avec r . Néanmoins, lorsque le ciel devient important, les variations de j_e à la surface s'amenuisent. Ainsi lorsque δ augmente, j_e tend à s'uniformiser. Par ailleurs, les petites hétérogénéités de la surface du milieu poreux vont avoir tendance à rendre négligeables l'influence des variations de densité de flux liées à la géométrie globale

de la mèche, mais uniquement dans le cas des ciels importants où les variations initiales sont faibles.

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le chapitre précédent, le transport du sel par advection va donc être favorisé dans les zones de plus forte évaporation. Dans le cas des ciels faibles, on s'attend donc à observer une cristallisation en périphérie de la mèche où les flux sont les plus forts. Alors que pour les ciels supérieurs à 10 mm, l'évaporation étant quasi-uniforme, la cristallisation peut avoir lieu sur l'ensemble de la mèche. Passons à l'analyse des résultats expérimentaux afin de conforter ou non ces premières idées. Nous allons d'abord nous intéresser à la localisation de la cristallisation, puis à son évolution dans le temps.

4.1 LOCALISATION DE LA CRISTALLISATION

Un premier résultat porte sur le fait que la cristallisation se forme uniquement à la surface du milieu poreux, générant des efflorescences. En effet, la configuration de mèche totalement saturée en situation d'évaporation impose un transport de sel depuis le réservoir vers l'interface, où la concentration en sel augmente petit à petit jusqu'à saturation, puis éventuellement cristallisation. En effet, nous rappelons que la cristallisation ne va avoir lieu que si le nombre de Péclet global du système, Pe , est suffisamment grand pour permettre une accumulation de sel à l'interface atteignant la concentration de saturation. Ayant une concentration initiale en sel de 0.25 g/g de solution et en supposant que la cristallisation ait lieu pour une concentration de 0.264 g/g de solution, le nombre de Péclet minimal à avoir pour atteindre C_{sat} est de 0.055. Ce nombre de Péclet limite se calcule à partir de la solution analytique de l'équation de transport du sel en régime stationnaire détaillée dans la section 3.2.1 du chapitre précédent :

$$C(z) = C_0 e^{Pe \frac{z}{H_m}} \quad (4.1)$$

où H_m est la hauteur de la mèche. En supposant que la concentration en haut de l'empilement soit égale à C_{sat} , on obtient une relation nous donnant le nombre de Péclet limite :

$$Pe = \ln \left(\frac{C_{sat}}{C_0} \right) \approx 0.055 \quad (4.2)$$

Cette valeur est relativement faible car l'expérience débute avec une concentration initiale proche de la saturation. Les nombres de Péclet de nos expériences sont largement supérieurs à cette valeur (entre 1.7 et 3 selon les ciels), et par conséquent la cristallisation a bien lieu. Par ailleurs, la configuration de mèche saturée ne permet pas d'avoir des points internes au milieu poreux où la concentration en sel atteindrait la saturation. Les subflorescences ne peuvent donc pas former. Nous rappelons que cette configuration a justement été choisie pour sa cristallisation en surface. La structure étant 3D, il ne serait pas simple d'effectuer un suivi in-situ de la cristallisation si cette dernière prenait place à l'intérieur de l'empilement (que ce soit pour une situation de mèche ou de séchage).

4.1.1 A l'échelle des billes

Un autre résultat concerne la localisation de la cristallisation sur la surface des billes. En suivant la croissance de plusieurs efflorescences, il s'est avéré qu'elles tendent à se former à la surface de la bille et non en solution. Certaines semblent apparaître au sommet des billes, d'autres plutôt sur un anneau. Les images de la figure 4.2 nous donnent un aperçu de la cristallisation à la surface de trois billes.

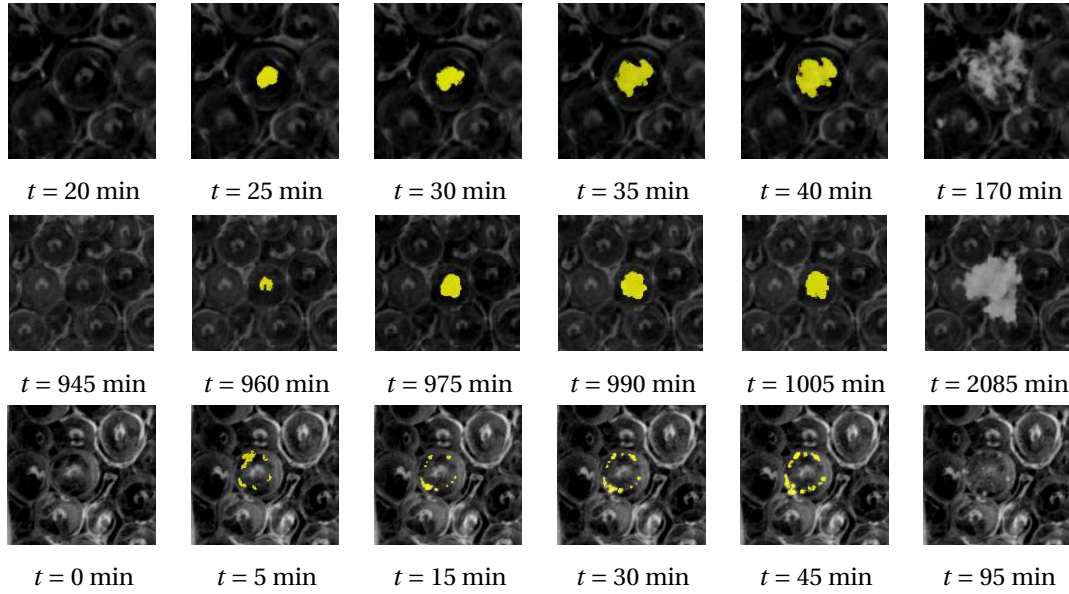


FIGURE 4.2.: *Formation d'efflorescences au sommet des billes. Le sel est représenté en jaune excepté sur la dernière image de chaque ligne de photographies. Les visualisations des lignes 1 et 3 sont prises au cours de l'expérience avec un ciel de 2.5 mm, celles de la ligne 2 au cours de l'expérience avec un ciel de 7.5 mm.*

Les photographies de la première ligne ont été prises lors de l'expérience avec $\delta = 2.5$ mm, celles de la deuxième ligne pour $\delta = 7.5$ mm. Dans les deux cas, l'efflorescence se forme au sommet de la bille puis tend à s'étendre sur la bille avant de croître en hauteur. Les cinétiques de croissance des efflorescences diffèrent, la deuxième étant beaucoup plus lente que la première. En addition, on constate que les structures des efflorescences ne sont pas les mêmes lorsqu'elles croissent en hauteur (voir les dernières images de chaque ligne sur la figure 4.2). Ces résultats sont discutés dans la section 4.3 où nous analysons l'influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation sur la cristallisation en elle-même, et non sur la localisation de la cristallisation qui est le sujet de cette section. Les photographies de la troisième ligne proviennent aussi de l'expérience avec $\delta = 2.5$ mm. Sur cette bille, les efflorescences apparaissent d'abord de façon discrète en périphérie de la bille (vraisemblablement à la jonction avec l'interface). Elles croissent, puis s'étalent sur l'ensemble de la bille comme le montre la dernière image.

Il est possible de proposer deux scénarios pour expliquer la formation des efflorescence en sommet des billes. La réalisation de tel ou tel scénario va dépendre de la

position de l'interface sur la bille. Lors du premier, on peut supposer que les billes sont totalement recouvertes d'un film liquide. Le flux d'évaporation au sommet de la bille serait alors plus important que sur le reste de l'interface, générant un écoulement depuis le bord des billes vers le sommet. L'advection du sel serait alors privilégiée vers le sommet où à terme une efflorescence pourrait se former. Les étapes de ce scénario sont résumées sur la figure 4.3.

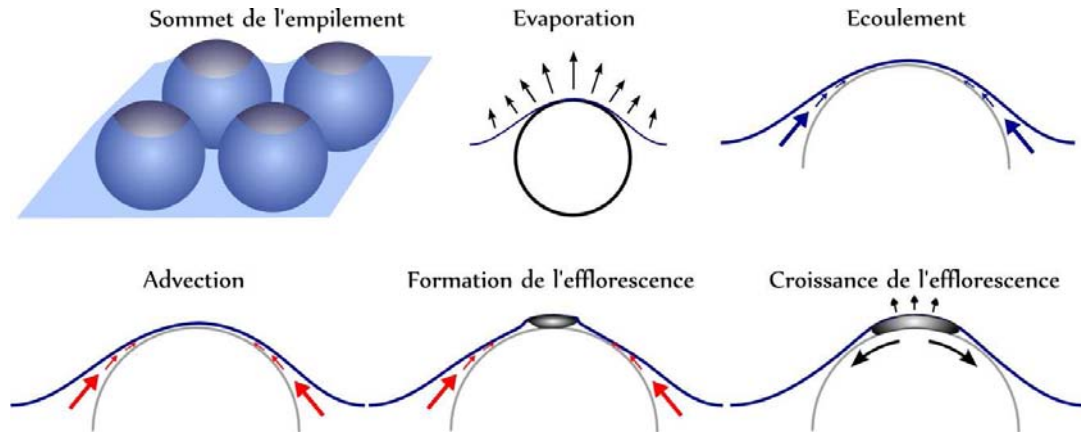


FIGURE 4.3.: *Scénario 1 pour la croissance des efflorescences en sommet de bille.*

Dans le second scénario, on suppose que les films ne recouvrent pas entièrement les billes. Le flux d'évaporation serait alors plus fort au niveau de la jonction entre l'interface et le sommet de la bille. Les efflorescences se formeraient sur cet anneau puis recouvriraient le sommet de la bille. Les étapes de ce scénario sont présentées sur la figure 4.4.

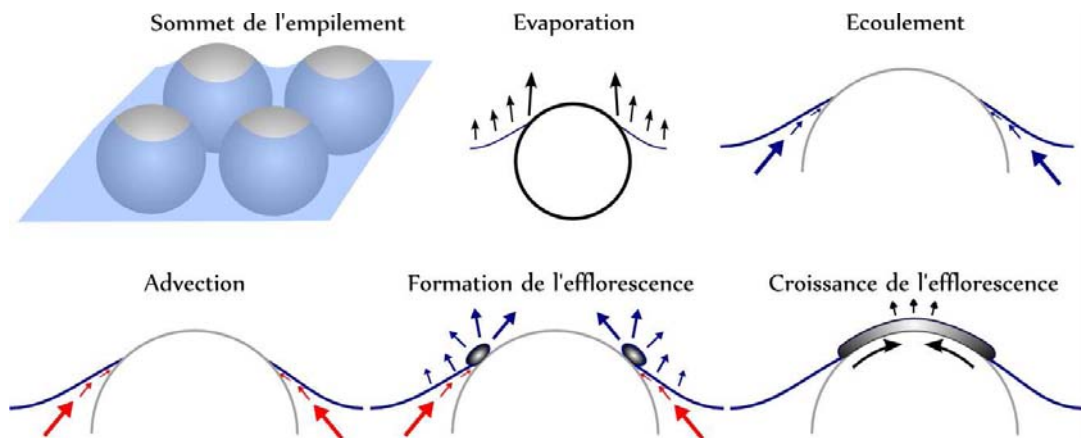


FIGURE 4.4.: *Scénario 2 pour la croissance des efflorescences en sommet de bille.*

Les photographies prises au cours des expériences ne nous permettent pas de valider l'un ou l'autre des scénarios. D'une part, l'intervalle de temps entre deux prises de vue successives est trop long à l'échelle de l'apparition de l'efflorescence. D'autre part, la résolution des images et l'éclairage utilisé ne permettent pas une distinction précise de l'interface liquide-gaz et de la périphérie des efflorescences. Il est donc nécessaire de mettre en place une expérience spécifique pour confirmer ces deux

scénarios. Cette expérience pourrait aussi servir à obtenir des cinétiques de croissance, ainsi qu'un modèle de croissance des efflorescences lorsqu'elles se forment sur la bille.

4.1.2 A l'échelle de la surface de la mèche

Intéressons nous maintenant à la localisation des efflorescences au sommet de notre milieu poreux. Des visualisations de la surface de la mèche pour les trois expériences sont présentées la figure 4.6. Un critère temporel pour les comparaisons n'est pas facile à déterminer. Nous avons donc choisi arbitrairement un critère lié à la cristallisation. A partir des images binarisées, il est possible de calculer le ratio entre la surface recouverte par les efflorescences et la surface totale du sommet de la mèche. Ce ratio est noté r_s . Cette surface ne donne qu'une information qualitative sur la quantité de sel produite. Néanmoins, ce ratio peut servir de critère de comparaison entre les différentes expériences en ce qui concerne la localisation de la cristallisation, point que nous souhaitons étudier ici. Les évolutions temporelles de r_s pour les trois ciels sont tracées sur la figure 4.5.

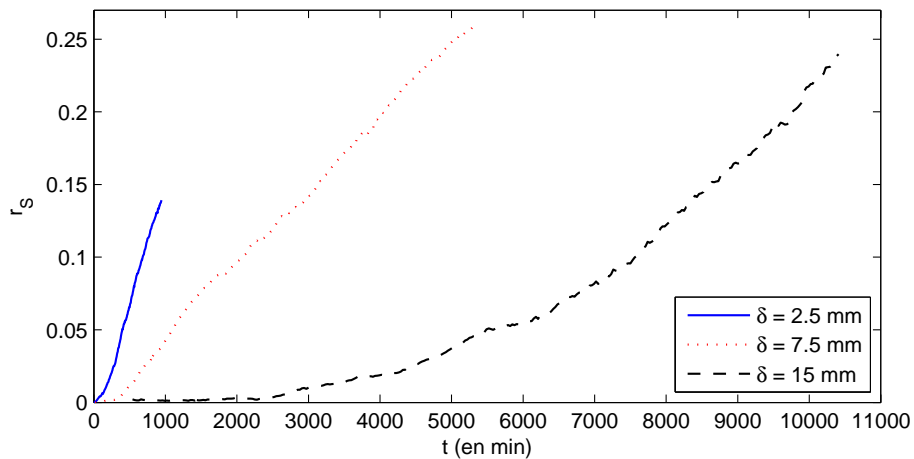


FIGURE 4.5.: *Evolution temporelle du ratio entre la surface de sel et la surface totale de la mèche pour les trois expériences.*

La figure 4.6 regroupe les images de la surface de la mèche pour les trois valeurs de ciels pour différents ratios r_s choisis : 0.05, 0.1, 0.125 et 0.2.

Dans le cas d'un ciel de 2.5 mm, la cristallisation débute rapidement et a lieu sur les bords de la mèche. La cristallisation est localisée sur un anneau latéral qui tend à s'élargir au cours du temps. Pour le ciel intermédiaire, la première cristallisation débute plus tardivement et apparaît sur une surface plus étendue que pour le ciel à 2.5 mm. A 15 mm, la cristallisation est encore plus lente et se produit sans localisation préférentielle à la surface de la mèche. Ces résultats et les répartitions des densités de flux le long de la surface de la mèche (figure 4.1) confirment le lien entre la localisation des efflorescences et la distribution de la densité de flux d'évaporation. En

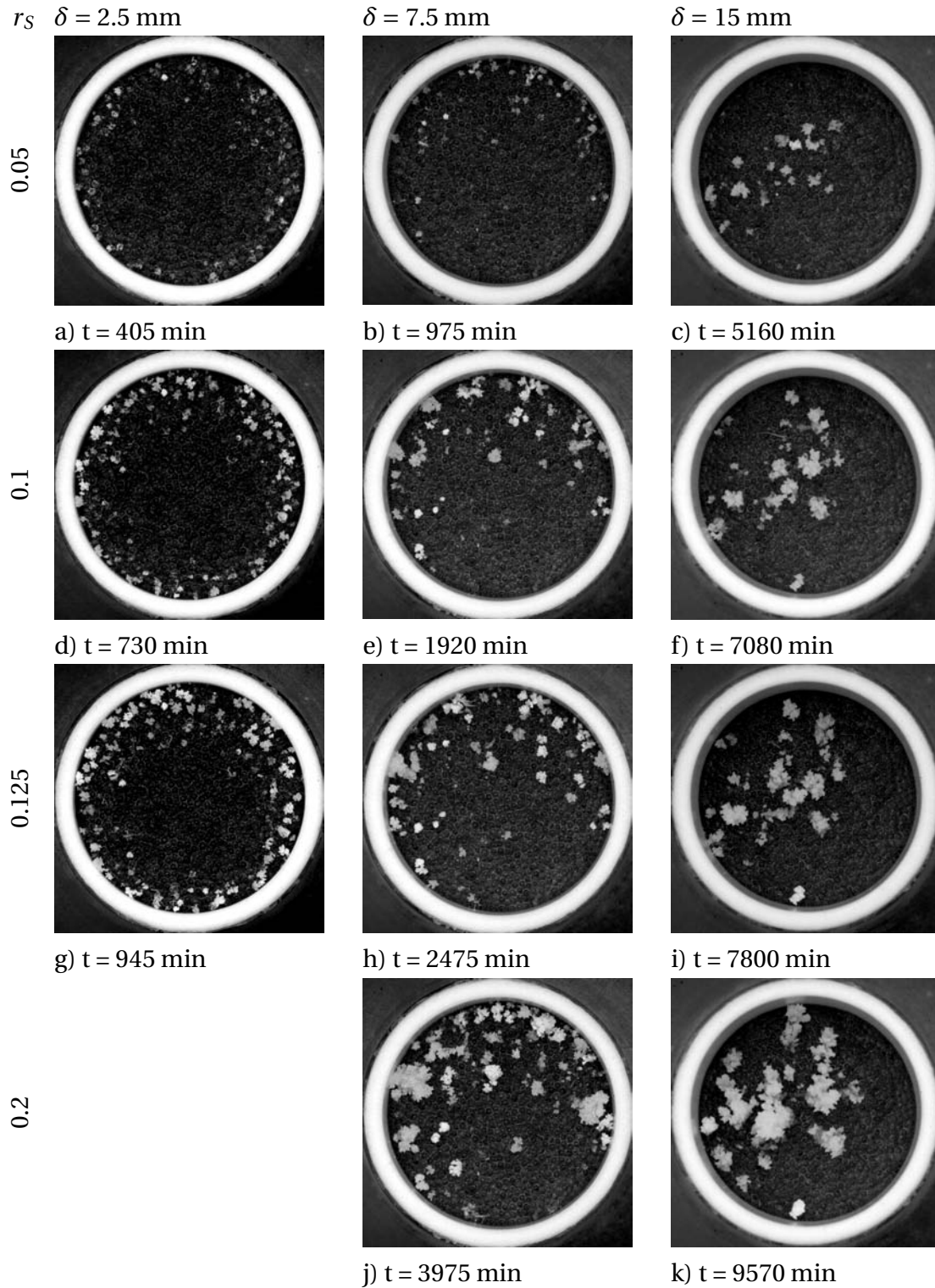


FIGURE 4.6.: Visualisations de la surface des empilements de billes pour $\delta = 2.5, 7.5$ et 15 mm et à différents r_s fixés.

effet, la cristallisation se forme préférentiellement dans les zones où l'évaporation est la plus importante.

Afin de confirmer ces résultats et d'avoir plus d'informations sur l'écoulement et le transport du sel, nous avons réalisé des simulations en prenant l'approche continue détaillée dans la section 3.2.1 du chapitre précédent. Les conditions de simulation sont les suivantes :

- ϵ , porosité du milieu : 0.363,
- d_b , diamètre des billes : 1 mm,
- K , perméabilité du milieu : $\frac{\epsilon^3 d_b^2}{180(1-\epsilon)^2} \simeq 6.55 e^{-10} m^2$,
- C_0 , concentration initiale en *NaCl* : 0.25 g/g de solution
- D_s , coefficient de diffusion du sel dans l'eau : $1.3 e^{-9} m^2.s^{-1}$,
- $D_{s,eff}$, coefficient de diffusion effectif : $\epsilon^{0.4} D_s \simeq 8.67 e^{-10} m^2.s^{-1}$,
- μ_s , viscosité dynamique de la solution saline : 0.001 Pa.s,
- ρ_s , masse volumique de la solution saline : 1190 kg.m⁻³.

La répartition de la densité de flux d'évaporation obtenue au cours des simulations du transport de vapeur fixe la condition à la limite de vitesse à l'interface. Comme pour les simulations d'évaporation avec de l'eau pure, les flux d'évaporation globaux obtenus numériquement diffèrent des valeurs expérimentales, excepté pour le ciel de 2.5 mm où les deux flux concordent. Afin de corriger l'erreur commise vis à vis de l'expérimental, nous introduisons simplement un coefficient correcteur au niveau du calcul de la vitesse à l'interface. Ce coefficient correspond au ratio de $Q_{e,exp}$ par $Q_{e,num}$ (voir tableau 4.1). Finalement, la vitesse de filtration à l'interface s'écrit :

$$V_{int}(r) = \frac{Q_{e,exp}}{Q_{e,num}} \frac{j_{e,num}(r)}{\rho_s} \quad (4.3)$$

δ (mm)	2.5	7.5	15
$Q_{e,exp}$ (kg/s)	$2.70 e^{-8}$	$2.37 e^{-8}$	$2.02 e^{-8}$
$Q_{e,num}$ ($C_0=0.25$) (kg/s)	$2.72 e^{-8}$	$2.08 e^{-8}$	$1.55 e^{-8}$
Ecart relatif (%)	0.74	12.2	23.3
Coefficient correcteur	0.99	1.14	1.30

TABLE 4.1.: Flux globaux d'évaporation expérimentaux et numériques dans le cas d'une solution de *NaCl* initialement à 0.25 g/g de solution.

Les calculs sont stoppés à l'instant où $C = C_{sat}$. Les résultats sont présentés sous forme de champs de concentration, de pression et de vecteurs vitesse dans la mèche. Nous avons aussi extrait et superposé les profils de concentration à la cristallisation pour les trois ciels.

D'après les champs des fluctuations de pression et les vecteurs vitesse de la figure 4.7, on peut observer que les répartitions de la densité de flux influencent fortement l'écoulement à proximité de l'interface.

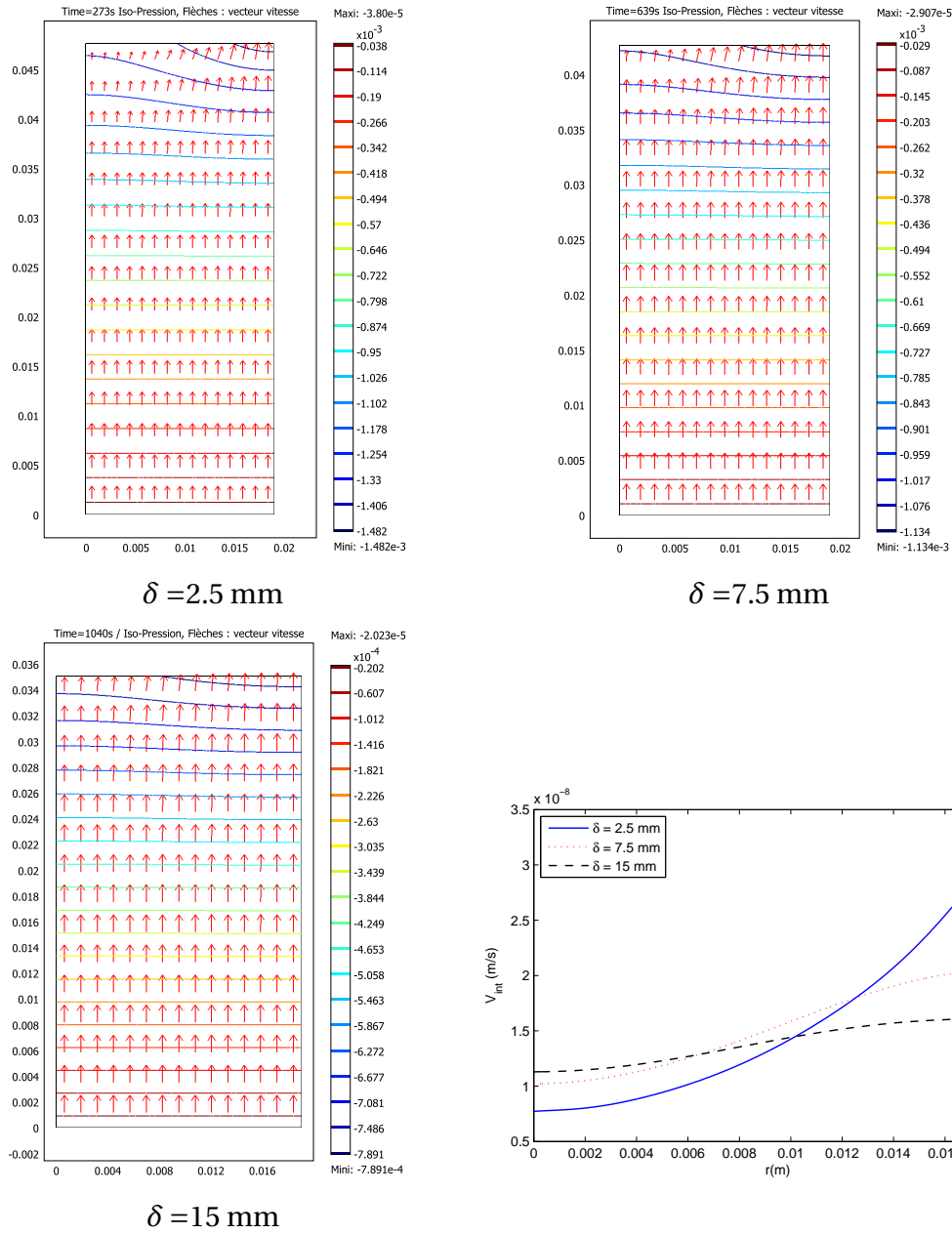


FIGURE 4.7.: Champs des fluctuations de pression et vecteurs vitesses de l'écoulement, et profils de vitesse à l'interface, pour différents ciels.

Dans le cas du ciel de 2.5 mm, l'écoulement converge fortement vers la périphérie de la mèche où l'évaporation est la plus importante. Cette tendance se retrouve pour la mèche avec un ciel de 7.5 mm et très légèrement dans le cas du ciel de 15 mm. Ces écoulements non-uniformes à proximité de l'interface vont donc favoriser le transport du sel par advection dans la zone latérale de la mèche, ce que nous allons vérifier avec les champs de concentration. Les graphes de la figure 4.8 donnent ces champs dans la zone proche du sommet de la mèche au moment de la première cristallisation, ainsi que les profils de concentration à l'interface.

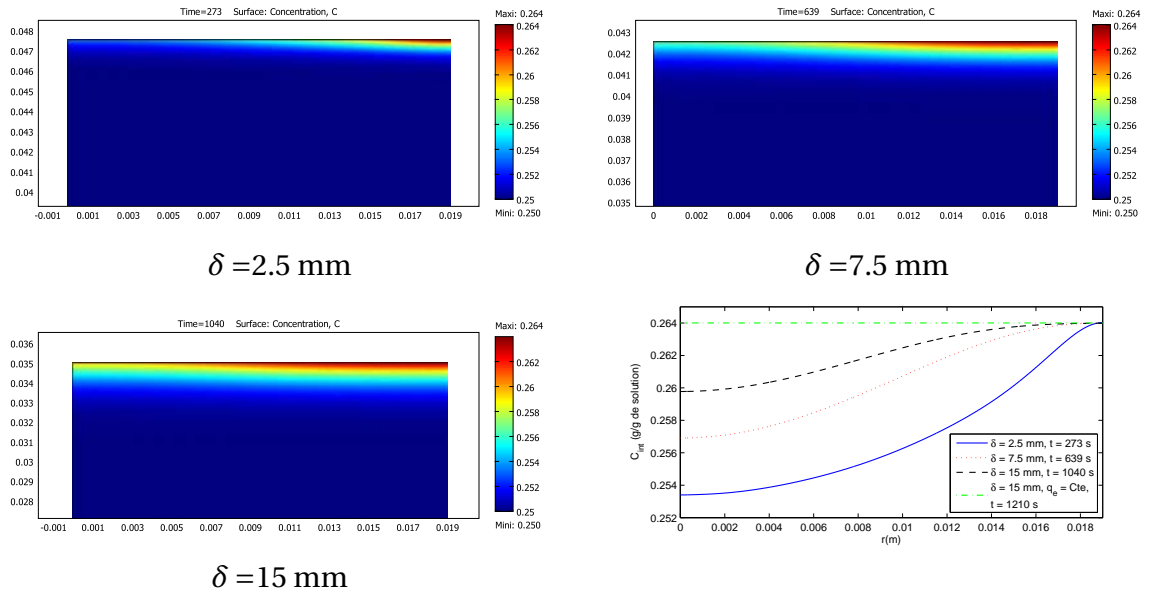


FIGURE 4.8.: Champs de concentration à proximité de l'interface et profils de concentration à l'interface pour différents ciels.

D'après ces différents résultats, on constate que la concentration en sel est maximale en $r = r_m$ pour les trois ciels. Cependant, nous n'obtenons pas ce résultat expérimentalement. La cristallisation débute bien en périphérie ($r_{crist} \simeq r_m$) pour δ égal à 2.5 et 7.5 mm, mais ce n'est pas le cas pour le ciel de 15 mm où la première cristallisation a lieu pour $r_{crist} \simeq \frac{r_m}{3}$. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'approche continue ne permet pas de prendre en compte les hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux. Comme indiqué précédemment, ces hétérogénéités à l'interface peuvent rendre négligeables les variations de flux liées au ciel de 15 mm en introduisant des fluctuations de j_e dues à la géométrie locale du milieu. Dans ce cas, en prenant une répartition de flux uniforme, l'approche continue nous donne une cristallisation uniforme sur l'ensemble de la surface de la mèche (voir le graphe des profils de C_{int} sur la figure 4.8, indiquant que la cristallisation peut potentiellement prendre place n'importe où sur l'interface).

L'approche continue nous permet d'avoir des informations moyennes sur les différents transports. Ces informations sont intéressantes mais limitées. En particulier, le suivi de la cristallisation au cours des expériences montre une cristallisation discrète sur le milieu poreux ce que ne peut reproduire le modèle 2D continu. Ces limitations nous ont amené à développer des modèles de réseaux de pores qui ont l'avantage de prendre en compte les hétérogénéités à petite échelle du milieu et de rendre compte du phénomène de cristallisation discrète. Ce dernier point sera discuté en détail dans la section 4.2.

Ainsi pour palier les manques du modèle continu, des simulations 3D sont réalisées à l'aide du second modèle réseau. Comme pour les simulations précédentes, la

densité du flux d'évaporation est donnée par les calculs de transport de vapeur et corrigée par le coefficient multiplicateur. La répartition de la densité de flux d'évaporation expérimental est donc imposée à l'interface comme condition à la limite pour le calcul de l'écoulement. Les propriétés macroscopiques de l'empilement de billes sont injectées dans le modèle réseau. Nous nous intéressons aux champs de concentration à l'interface à l'instant où une des liaisons atteint la concentration de saturation. Ces champs sont tracés dans la figure 4.9 pour les conditions des trois expériences, et par ailleurs pour une condition de flux uniforme dans le cas du ciel de 15 mm. De plus, il est possible de localiser les liaisons à l'interface où la concentration est supérieure à une valeur arbitraire limite. Sur les graphes de la figure suivante, ces maximums correspondent aux liaisons ayant une concentration telle que $C \geq 0.8(C_{max} - C_{min}) + C_{min}$ au moment de la première cristallisation, ceci afin de visualiser les emplacements potentiels des cristallisations suivantes. Les champs du nombre de Péclet local à l'interface sont aussi représentés dans cette figure.

Les simulations réseaux donnent en moyenne un résultat équivalent au modèle 2D continu. La concentration est maximale en périphérie du réseau pour le ciel de 2.5 mm. Lorsque le ciel augmente, la zone de forte concentration s'élargit et les fluctuations de concentration à l'interface diminuent. Lorsque l'on impose une répartition de densité de flux uniforme pour un ciel de 15 mm, les maximums de concentration sont répartis de manière discrète sur l'ensemble de l'interface, indiquant que la cristallisation peut prendre place sans localisation préférentielle. Ces tendances rejoignent ce que l'on a pu observer sur les profils de concentration à l'interface en 2D (voir figure 4.8). Cependant, le modèle réseau a l'avantage de prendre en compte l'hétérogénéité du milieu comme on peut le constater sur les graphes de la figure 4.9. Ces hétérogénéités se retrouvent à la fois sur les champs de concentration et sur les champs de vitesse. En effet, on observe la présence de maximums locaux de concentration et de vitesse discrets dans les zones de forte évaporation lorsque la densité de flux est non-uniforme, pouvant expliquer la formation localisée d'efflorescences discrètes. Nous utiliserons donc ce type de simulation pour analyser le processus de cristallisation discrète (étude détaillée dans la section 4.2).

En conclusion partielle, l'ensemble de ces résultats nous indique que la cristallisation a lieu dans la région de forte évaporation. En effet, cette dernière induit un écoulement qui converge vers la zone d'évaporation intense afin de compenser la perte d'eau, et par conséquent le sel y est transporté par advection de façon plus conséquente que dans le reste du réseau. La répartition de la densité de flux imposée par la géométrie du milieu poreux et de son contenant impose une évaporation plus importante en périphérie de la mèche pour les ciels de 2.5 et 7.5 mm. La cristallisation a donc lieu préférentiellement dans cette zone. A l'opposé, un ciel de 15 mm impose une répartition de densité de flux d'évaporation quasi-uniforme et donc une cristallisation sans localisation préférentielle. Ces expériences confirment le lien entre sites de cristallisation et zones de forte évaporation.

4.1 LOCALISATION DE LA CRISTALLISATION

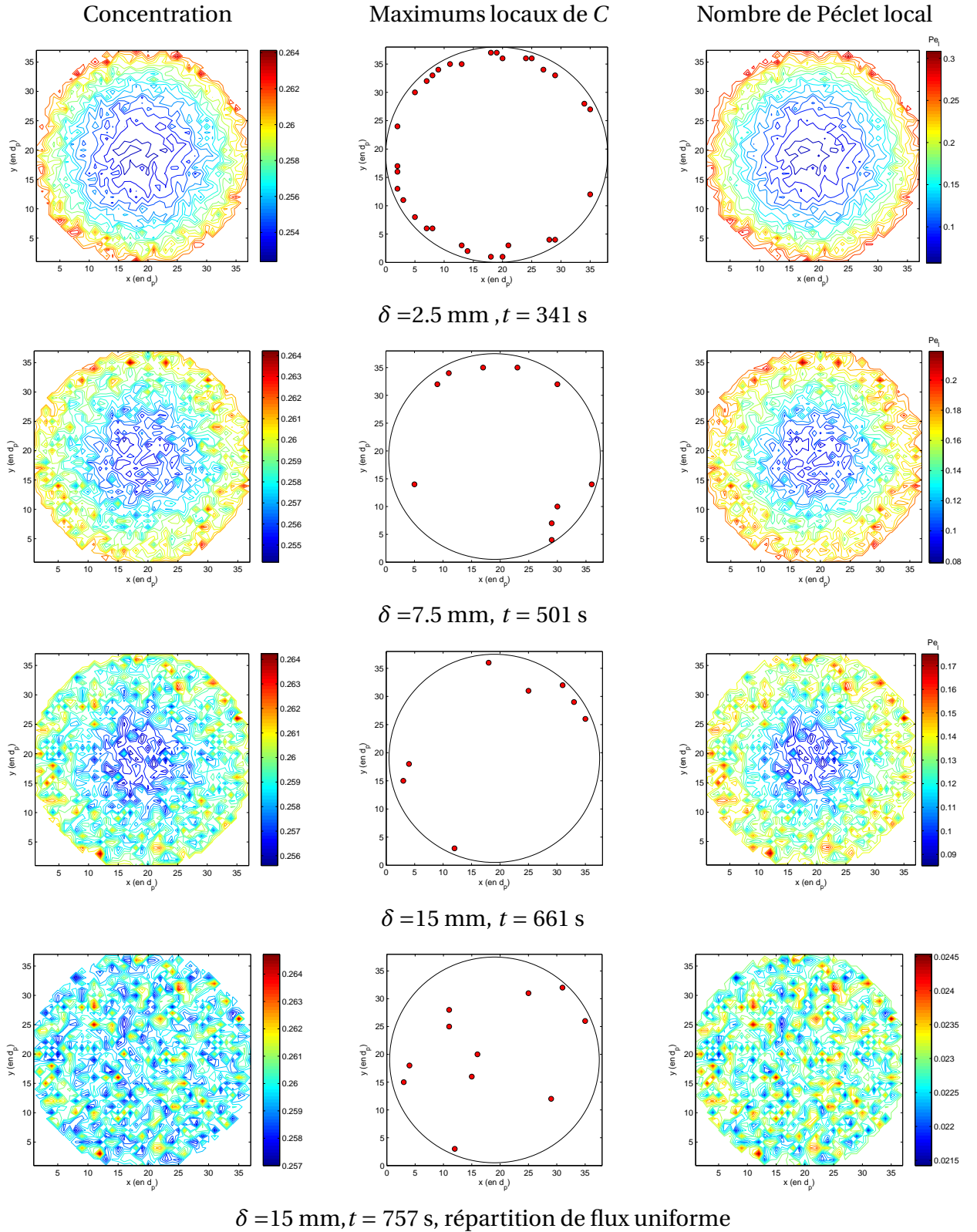


FIGURE 4.9.: *Champs de concentration à l'interface à la première cristallisation, localisation des maximums de concentration tels que $C \geq 0.8(C_{max} - C_{min}) + C_{min}$ et champs de nombre de Péclet local, pour différents ciels.*

4.1.3 Discussion sur les temps de première cristallisation

Les temps expérimentaux de première cristallisation sont déterminés à partir des photographies. Ils ne sont donc pas définis de façon précise ($t \pm \Delta t$, où Δt est l'intervalle entre deux photographies). Nous souhaitons comparer ces temps de première cristallisation avec ceux que l'on peut obtenir numériquement par le modèle continu et le modèle réseau. Les temps de première cristallisation associés à ces simulations correspondent à l'instant où la concentration en $z = H_m$ atteint C_{sat} . Dans le cas de simulations avec le modèle continu, plusieurs conditions à la limite en vitesse ont été testées :

- configuration expérimentale, le temps de cristallisation obtenu est noté t_{crist} ,
- densité de flux uniforme, t_{uni} ,
- densité de flux uniforme maximal ($j_e = j_e(r_m)$), $t_{uni,max}$.

Dans le cas du modèle réseau, le temps de première cristallisation est une moyenne des temps obtenus sur une centaine de réalisations. Les résultats obtenus sont assemblés dans le tableau 4.2.

	$\delta = 2.5 \text{ mm}$	$\delta = 7.5 \text{ mm}$	$\delta = 15 \text{ mm}$
$Q_{e,exp} \text{ (kg/s)}$	$2.70 e^{-8}$	$2.37 e^{-8}$	$2.02 e^{-8}$
$t_{crist} \text{ (s) expérimental}$	300	2700	30600
$t_{crist} \text{ (s) continu}$	273	639	1040
$t_{uni} \text{ (s) continu}$	677	883	1210
$t_{uni,max} \text{ (s) continu}$	270	638	1041
$t_{crist} \text{ (s) réseau}$	342 ± 17	524 ± 21	697 ± 36

TABLE 4.2.: Flux d'évaporation globaux à la surface de la mèche et temps de première cristallisation, pour différentes valeurs de δ et $C_0 = 0.25 \text{ g/g}$ de solution.

Expérimentalement et numériquement, lorsque Q_e diminue, l'apparition des premiers cristaux a lieu plus tardivement. Ce résultat était attendu car le transport advectif du sel dans la solution dépend de la vitesse moyenne de la phase liquide, qui elle, est imposée par Q_e . Ainsi, plus Q_e diminue, plus cette vitesse décroît, ce qui ralentit le transport du sel vers l'interface. De plus, lorsque δ augmente, la hauteur de la mèche diminue réduisant le nombre de Péclet global. L'influence de la diffusion qui s'oppose à l'accumulation du sel à l'interface se fait donc plus importante, ralentissant la cristallisation.

Par ailleurs, on constate que les simulations numériques ne fournissent pas les mêmes temps de première cristallisation que ceux observés expérimentalement. Pour les trois ciels, les temps de première cristallisation numériques sont plus courts et la différence entre les temps d'apparition des premiers cristaux augmente avec le ciel. Pour les deux premiers ciels, cette différence peut s'expliquer d'une part par les intervalles de temps importants entre deux photographies rendant l'estimation du temps de première cristallisation relativement imprécise. De plus, les premiers cristaux sont détectés à l'oeil nu ce qui peut ne pas correspondre réellement à l'instant de première cristallisation. Pour avoir une meilleure estimation de ce temps, il

faudrait travailler à une résolution d'image plus importante et en prenant plus de photographies. D'autre part, d'un point de vue numérique, nous rappelons que les réseaux de pores que nous utilisons ont une géométrie cubique régulière (cf Annexe A). Il est donc probable qu'ils ne représentent qu'une approximation grossière d'un empilement de billes, ce qui peut expliquer en partie le décalage entre les temps de cristallisation expérimentaux et ceux obtenus par les réseaux de pores.

Nous avons tenté d'estimer le décalage temporel entre le temps de première cristallisation à l'oeil nu et celui où la concentration atteint la saturation. Ce décalage est calculé à partir du nombre de pixels détectable lors de l'apparition de l'efflorescence sur la bille. Nous avons pris le cas d'une efflorescence lors de l'expérience avec δ à 15 mm. La surface de l'efflorescence lors de son apparition fait environ 90 pixels. En donnant une certaine épaisseur à l'efflorescence, son volume, puis sa masse de sel peuvent être estimés. En supposant une répartition de la densité de flux d'évaporation uniforme, j_e , on peut calculer le temps nécessaire pour produire une telle efflorescence :

$$\Delta t = \frac{m_{sel}}{\nu S_{efflo} c_{sat} \rho_s} = \frac{d_{efflo} \rho_{NaCl}}{j_e c_{sat}} \quad (4.4)$$

où ν est la vitesse de la solution arrivant au niveau de l'efflorescence et d_{efflo} l'épaisseur de l'efflorescence. En supposant que l'efflorescence est uniforme ($d_{efflo} = \text{constante}$), Δt ne dépend plus que de l'épaisseur de l'efflorescence et de la densité de flux à sa surface, or d_{efflo} n'est pas disponible expérimentalement. On ne peut faire que des hypothèses sur sa valeur. Pour une épaisseur d'un pixel, ce Δt est d'environ 189 min, ce qui est relativement conséquent et pourrait éventuellement expliquer le décalage entre les t_{crist} numériques et la valeur expérimentale. Néanmoins, pour une efflorescence dix fois plus fine, on obtiendrait un Δt de 19 min, ou au contraire pour une efflorescence de 2 pixels d'épaisseur Δt devient 378 min.

En conclusion, ce résultat montre qu'un décalage important peut exister entre l'instant où l'efflorescence devient détectable par l'expérimentateur et le moment où la concentration a atteint la saturation, mais qu'il est difficile à quantifier, d'où la nécessité de travailler à une cadence d'image plus faible, avec une meilleure résolution et de réaliser un montage expérimental dédié à l'étude de la première cristallisation.

D'autre part, il s'avère aussi que les temps de première cristallisation numériques sont sensibles aux propriétés de la mèche (porosité, perméabilité). En supposant que la mèche ait une porosité de 0.4 et une perméabilité de $1.11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, t_{crist} passe de 1040 s à 1555 s pour $\delta = 15 \text{ mm}$ et un flux uniforme. Cependant ces variations restent insuffisantes pour expliquer la différence entre les temps de cristallisation numériques et expérimentaux pour $\delta = 15 \text{ mm}$.

Une autre explication serait de supposer qu'une sursaturation prend place à l'interface avant la cristallisation. En poursuivant la simulation 2D continu jusqu'aux temps de cristallisation obtenus expérimentalement, la concentration à l'interface atteindrait :

- 0.2647 g/g de solution pour $\delta = 2.5 \text{ mm}$,

- 0.2794 g/g de solution pour $\delta = 7.5$ mm,
- 0.3320 g/g de solution pour $\delta = 15$ mm,

Dans le cas de δ égal à 2.5 mm et 7.5 mm les sur-concentration en $NaCl$ sont relativement faibles, ce qui pourrait expliquer pourquoi les temps de cristallisation diffèrent. Pour $\delta = 15$ mm, la sursaturation est assez élevée et non-physique, car elle dépasse les 10% donnés par Chatterji [20]. Noiriel et al. ont aussi estimé la sursaturation prenant place au cours de leurs expériences [61]. Cette dernière varie entre 2 et 11%. Le décalage entre t_{crist} expérimental et numérique reste donc inexpliqué pour cette valeur de hauteur de ciel.

Si on s'intéresse maintenant uniquement aux résultats numériques, et en particulier au modèle continu, les différents tests de condition à la limite en vitesse révèlent qu'en prenant une densité moyenne de flux à l'interface t_{crist} est surestimé alors qu'en utilisant la densité de flux maximale les temps de cristallisation sont similaires à ceux obtenus avec la distribution non-uniforme. On peut donc en conclure, premièrement, qu'un modèle 1D moyen tend à sous-estimer le temps de cristallisation lorsque la répartition de la densité de flux n'est pas homogène à l'interface. Deuxièmement, dans notre configuration, le maximum local de densité de flux d'évaporation semble fixer le temps de cristallisation.

De plus, on constate que les deux méthodes de calcul ne donnent pas les mêmes t_{crist} . Néanmoins, ils restent du même ordre de grandeur. Le modèle continu transcrit le comportement moyen des transports, alors que le modèle réseau peut avoir localement de l'advection plus ou moins importante au sommet de la mèche. On s'attend donc à ce que les hétérogénéités du milieu favorisent une cristallisation plus rapide en surface, résultat qui serait lissé dans le modèle continu. Or les résultats indiquent la tendance inverse pour $\delta = 2.5$ mm. Ce résultat inattendu peut s'expliquer en partie du fait que la discrétisation en espace du modèle réseau ne donne pas exactement les mêmes dimensions que la mèche, ni la même répartition de densité de flux. En effet, le diamètre de la mèche est de 37 pores, ce qui donne bien un diamètre de mèche de 38 mm, cependant la densité de flux qui va être imposée sur le bord latéral de la mèche sera celle calculée en $r = 17.5$ mm au lieu de $r = 18$ mm. Les densités de flux seront donc légèrement plus faibles latéralement dans le cas des simulations réseaux que pour les simulations 2D continues, ce qui a aussi pour conséquence de réduire le flux d'évaporation total à la surface de la mèche. Cette différence peut expliquer pourquoi la cristallisation est plus rapide avec le modèle continu dans le cas du ciel de 2.5 mm. Lorsque le ciel augmente, les variations de densité de flux le long de la surface de la mèche diminuent. L'impact de la différence entre les densités de flux latérales du modèle réseau et celui du modèle continu devient donc négligeable et l'influence des hétérogénéités du réseau devient plus forte, donnant bien une cristallisation plus rapide dans le cas des réseaux de pores.

L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure qu'afin de mener une étude plus détaillée sur le sujet et confirmer ainsi les temps de première cristallisation expérimentaux, il serait nécessaire de réaliser une série d'expériences spécifiques. Il faudrait prendre des photographies à des intervalles de temps relativement courts,

tout en se limitant à l'apparition du premier cristal. De plus, il faudrait réduire la taille du dispositif afin d'améliorer la résolution des images. Malgré les discordances entre expérience et simulation, nous avons tout même pu observer l'influence de la répartition de la densité de flux et du flux global d'évaporation sur le temps de cristallisation.

4.1.4 Evolution temporelle de la localisation des efflorescences

Un autre résultat est de suivre l'évolution de la localisation de la cristallisation au cours du temps. D'après les visualisations de la figure 4.6, la cristallisation débute bien en périphérie pour les ciels de 2.5 et 7.5 mm et semble s'étendre vers le centre de la mèche au cours du temps. Dans le cas du ciel de 15 mm, les efflorescences se forment sans localisation préférentielle.

Pour illustrer ces résultats de manière quantitative, nous souhaitons analyser la position moyenne des efflorescences au cours du temps. Afin d'obtenir cette position moyenne, les images ont été binarisées de manière à différencier le sel (en blanc) du reste (en noir). Chaque amas de pixels blancs de taille supérieure à un nombre limite de pixels est assimilé à une efflorescence. Si un amas possède moins de pixels que la valeur limite, il est considéré comme du bruit. Les bruits sont liés principalement à un éclairage non-constant et aux reflets sur l'interface. La valeur limite de pixels est un compromis entre la taille minimale des efflorescences que l'on peut observer et la taille maximale de ces reflets. Nous l'avons choisi à 30 pixels (le diamètre des billes étant d'une cinquantaine de pixels). Ainsi les zones blanches ayant une surface de pixels inférieure à 30 sont filtrées au cours de cette opération. Les images de la figure 4.10 donnent un aperçu de la binarisation et du filtrage appliqué aux images binarisées.

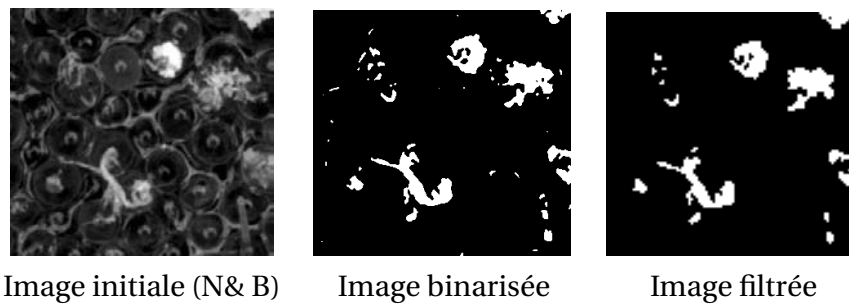


FIGURE 4.10.: Filtrage des images binarisées avec une valeur seuil de 30 pixels. Le sel est représenté en blanc.

A partir des images binarisées filtrées, on peut donc calculer à chaque instant le nombre d'efflorescences présentes et connaître la position radiale de leur centre de masse (c'est-à-dire par rapport au centre de la mèche). A partir des positions des centres de masses, on peut obtenir la position radiale moyenne des efflorescences à

l'instant t et la largeur moyenne de la zone de cristallisation, à savoir l'écart-type autour de la position moyenne. Ces deux grandeurs sont notées r_e et w_e , et s'écrivent :

$$r_e = \frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} r_i \quad (4.5)$$

$$w_e = 2\sqrt{\frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} (r_i - r_e)^2} \quad (4.6)$$

où n_e est le nombre total d'efflorescences et r_i la position radiale de l'efflorescence i . Il est à noter que le filtrage des images binarisées influence fortement les valeurs de r_e et w_e . En effet, sans filtrage les efflorescences ainsi que l'ensemble de reflets seraient pris en compte dans la moyenne et le calcul de l'écart-type, ce qui aurait pour effet de diminuer la valeur r_e . A l'inverse un filtrage trop important éliminerait les petites efflorescences et donnerait un r_e supérieur à ce qu'il est en réalité. Pour palier ce problème, on peut aussi définir une position moyenne différente en prenant en compte la taille des efflorescences. Nous définissons $r_{e,p}$ comme la position moyenne des efflorescences pondérée par la surface des efflorescences, et $w_{e,p}$ la largeur moyenne de la zone équivalente :

$$r_{e,p} = \sum_{i=1}^{n_e} r_i S_i^* \quad (4.7)$$

$$w_{e,p} = 2\sqrt{\sum_{i=1}^{n_e} (r_i S_i^* - r_{e,p})^2} \quad (4.8)$$

où S_i^* est le ratio de la surface de l'efflorescence i par la surface totale des efflorescences $\left(\sum_{i=1}^{n_e} S_i^* = 1\right)$.

Sur la figure 4.11, nous présentons les résultats obtenus pour l'expérience avec un ciel de 2.5 mm. Les courbes continues représentent les positions moyennes au cours du temps et les courbes en pointillés représentent $r \pm 0.5w$. L'ensemble est adimensionné par le rayon de la mèche, r_m .

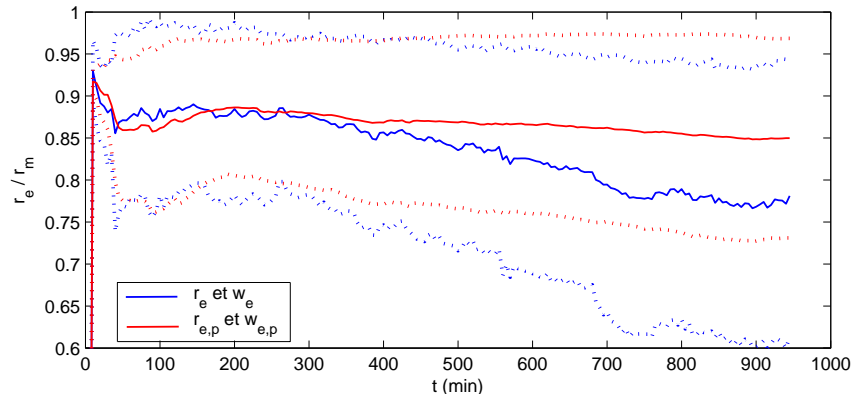


FIGURE 4.11.: Position moyenne des efflorescences au cours du temps pour $\delta = 2.5$ mm.

Ces graphes illustrent d'une part comment la position radiale moyenne des efflorescences se déplace vers le centre de la mèche, et d'autre part, comment la zone de cristallisation tend à croître au cours du temps. Les premières cristallisations ont lieu à proximité du confinement. Le ratio $\frac{r_e}{r_m}$ est proche de 0.94. Ce ratio diminue avec t , mais en restant tout de même supérieur à 0.75.

Les courbes de la moyenne arithmétique et celles de la moyenne pondérées diffèrent fortement au delà de $t > 400$ min. La taille des efflorescences augmentent au cours du temps. Les efflorescences en périphérie apparaissent en premier et ont par conséquent une taille plus importante que les nouvelles efflorescences localisées plus au centre. Ce qui explique pourquoi $r_{e,p}$ diminue plus lentement que r_e . Il peut également être intéressant de suivre l'évolution temporelle du nombre d'efflorescences ou celle de la taille des efflorescences..., ce que nous ferons par la suite dans la section 4.3.

Sur la durée de l'expérience, r semble décroître de manière linéaire. A l'inverse, w tend à augmenter linéairement au cours du temps. Pour confirmer ces tendances, il faudrait réaliser un grand nombre d'expériences. Les simulations sur réseaux de pores 3D peuvent nous éviter de répéter les mêmes expériences. Cependant pour cela, il serait nécessaire de poursuivre les simulations au-delà de la première cristallisation. Or la croissance des cristaux n'a pas encore été implémentée dans les modèles réseaux, les simulations s'arrêtant dès la première cristallisation.

Pour apporter néanmoins des éléments de réponse à ce problème, une approche simpliste est de supposer que la présence d'efflorescences fixe localement la concentration à C_{sat} . Ainsi lorsqu'une liaison interfaciale atteint C_{sat} , la condition à la limite de flux nul à l'interface est modifiée en condition de Dirichlet : $C = C_{sat}$ (voir l'article de Puyate et al. [73]). Le calcul s'arrête lorsque l'ensemble de liaisons interfaciales a atteint la concentration de cristallisation, ou lorsque le régime stationnaire est atteint. Nous avons réalisé des simulations pour des conditions similaires à celles relevées au cours de l'expérience et sur des réseaux dont la géométrie a été présentée précédemment. La position moyenne des liaisons ayant atteint la saturation, notée $r_{C_{sat}}$, est tracée au cours du temps sur la figure 4.12, ainsi que la largeur moyenne de la zone de cristallisation :

$$r_{C_{sat}} = \frac{1}{n_{sat}} \sum_{i=1}^{n_{sat}} r_i \quad (4.9)$$

$$w_{C_{sat}} = 2\sqrt{\frac{1}{n_{sat}} \sum_{i=1}^{n_{sat}} (r_i - r_{C_{sat}})^2} \quad (4.10)$$

où n_{sat} est le nombre de liaisons interfaciales ayant atteint C_{sat} et r_i la position radiale de la liaison. De plus, la répartition de ces liaisons est donnée sur la même figure pour les trois temps indiqués sur le graphe de l'évolution de $r_{C_{sat}}$.

Après la cristallisation, $r_{C_{sat}}$ diminue rapidement pour atteindre une valeur limite correspondant au rayon moyen lorsque l'ensemble des liaisons a atteint la concentration de saturation. Au début de la simulation, la cristallisation prend place de manière discrète comme on peut l'observer dans la répartition (A). Puis, elle s'étend

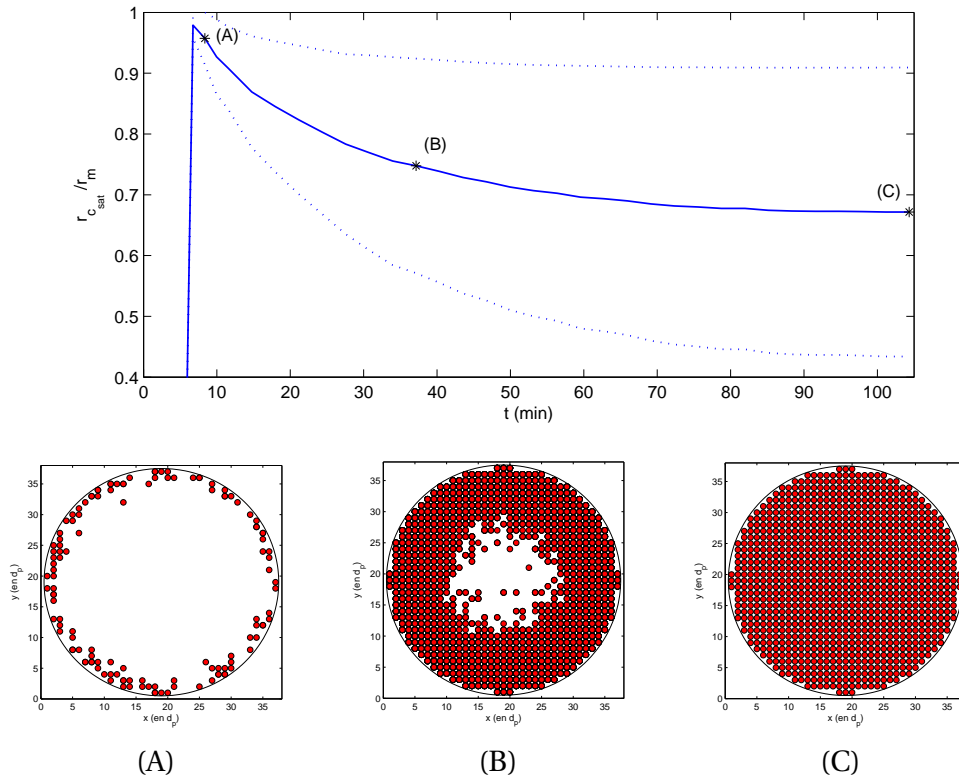


FIGURE 4.12.: *Position moyenne des liaisons à C_{sat} au cours du temps pour $\delta = 2.5$ mm et leur distribution à l'interface.*

peu à peu en recouvrant la totalité des liaisons sans garder le caractère discret qui se maintient au cours de l'expérience.

On peut donc en conclure deux choses. Le premier point porte sur le fait qu'expérimentalement, même si la cristallisation s'étend vers le centre de la mèche au cours du temps, elle reste discrète expliquant pourquoi r_e et $r_{e,p}$ diminuent lentement avec t . Deuxièmement, ces résultats nous montrent qu'une condition de Dirichlet donne des informations intéressantes à des temps proches de la première cristallisation (ex : le nombre de maximums locaux, leur répartition...). Cependant, elle n'est pas du tout pertinente pour simuler le maintien d'une cristallisation discrète. Ces résultats nous montrent qu'une restructuration du champ de concentration prend place lorsque les efflorescences se forment. Une étude statistique n'est pas envisageable à ce stade, du moins avec le modèle réseau actuel. Il est donc nécessaire de modéliser la croissance des efflorescences et d'analyser ce qu'il se passe lorsque la cristallisation apparaît à l'interface.

4.2 PHÉNOMÈNE DE CRISTALLISATION DISCRÈTE

Ces trois expériences illustrent bien le phénomène de cristallisation discrète que nous avons détaillé dans l'introduction de ce chapitre, et ce quelque soit la répartition de la densité de flux sur le sommet de la mèche. Cependant pour simplifier

l'analyse de ce processus, nous allons nous placer dans le cas où la densité de flux est quasi-uniforme à l'interface, soit $\delta = 15\text{ mm}$. Les photographies de la figure 4.13 montrent la formation discrète d'efflorescences à la surface de l'empilement de billes pour ce ciel, ce que nous allons chercher à comprendre.

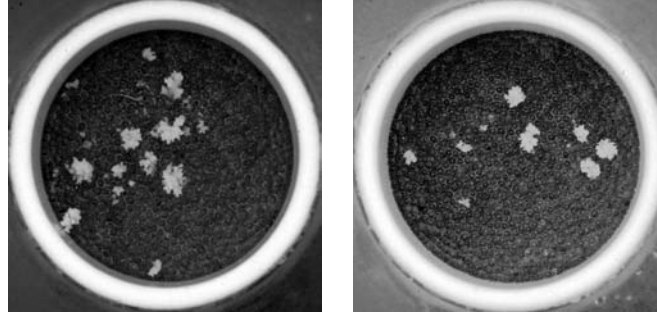


FIGURE 4.13.: *Efflorescences à la surface de la mèche, $\delta = 15\text{ mm}$.*

Ainsi, malgré une distribution homogène de la densité de flux d'évaporation, on observe une cristallisation discrète en surface. Or une approche continue prédit une cristallisation uniforme le long de la surface, ce qui ne correspond pas aux résultats obtenus expérimentalement. Pour comprendre ce phénomène, il est donc nécessaire de s'intéresser aux transports internes au milieu poreux, et d'utiliser pour cela les simulations sur réseaux de pores.

Nous rappelons que le calcul réseau s'achève lorsqu'une liaison à l'interface atteint la concentration de saturation. Par conséquent, dans ce qui suit, les maximums de concentration sont supposés être les sites potentiels de la cristallisation. En fait, il s'avère que les maximums de concentration se distinguent rapidement au cours des simulations et restent ensuite localisés sur la même liaison. Pour illustrer ce résultat, les profils de concentration à l'interface le long d'un diamètre du réseau sont tracés sur la figure 4.14, pour différents instants de la simulation.

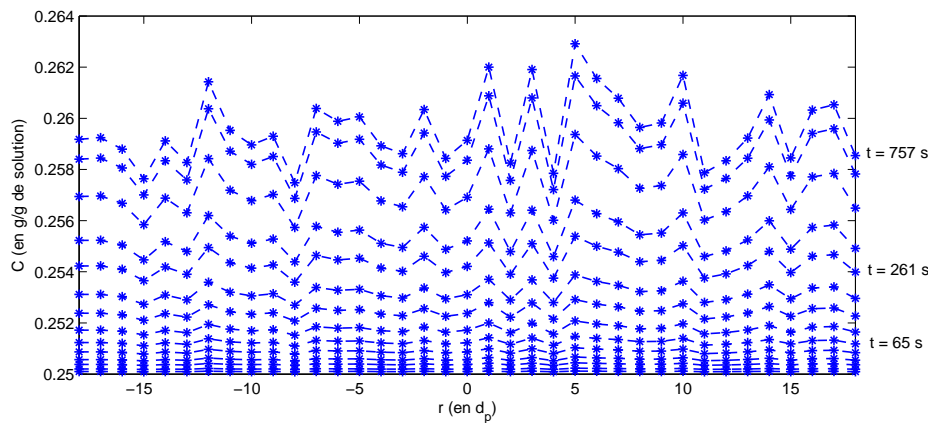


FIGURE 4.14.: *Concentration à l'interface le long d'un diamètre du réseau de pores pour $\delta = 15\text{ mm}$ et à différents instants.*

Au cours du temps, l'allure des profils reste la même. Il n'y a que l'amplitude entre le maximum et le minimum qui augmente. Pour vérifier cela, des profils de concentration adimensionnée : $C^* = \frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}}$, sont tracés et superposés, sur le graphe de la figure 4.15, pour quelques instants donnés.

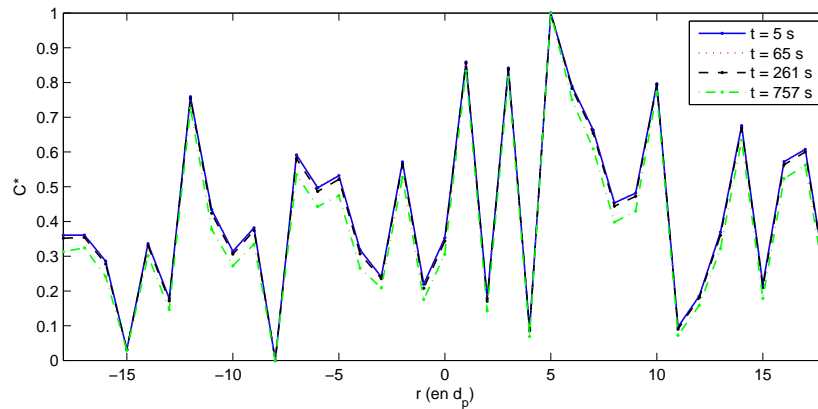


FIGURE 4.15.: Concentration adimensionnée le long d'un diamètre du réseau à différents instants.

Ces quatre profils adimensionnés ne sont pas parfaitement superposés (faible décalage pour $t = 757$ s). Cependant les maximums locaux de concentration restent bien localisés au même endroit au cours du temps, indiquant vraisemblablement une certaine corrélation avec la géométrie du milieu poreux. En conclusion, ces deux graphes confirment l'idée que les maximums locaux de concentration peuvent à terme correspondre à des sites de cristallisation.

Sur la figure 4.16, les iso- C et la position des maximums sont représentés pour plusieurs réalisations au moment de la première cristallisation.

Le résultat de ces simulations confirme la présence de sites discrets de cristallisation à la surface de la mèche. Sur ces trois réalisations, on constate que les maximums de concentration peuvent se situer sur n'importe quelle liaison. Selon la réalisation, les maximums sont répartis un peu partout sur la mèche ou limités à une zone réduite (cf réalisation 2), confortant les résultats expérimentaux (cf figure 4.6). La troisième réalisation montre aussi des maximums sur trois liaisons adjacentes, ce qui génèrera une zone de forte cristallisation. On peut se demander pourquoi le sel s'accumule préférentiellement sur ces liaisons plutôt qu'ailleurs.

L'advection jouant un rôle important sur le transport, une première hypothèse est de supposer que le sel va s'accumuler en quantité plus importante au sommet des liaisons ayant une vitesse interstitielle maximale. Nous avons donc calculé le coefficient de corrélation entre la concentration à l'interface, C_{int} , et la vitesse intersti-

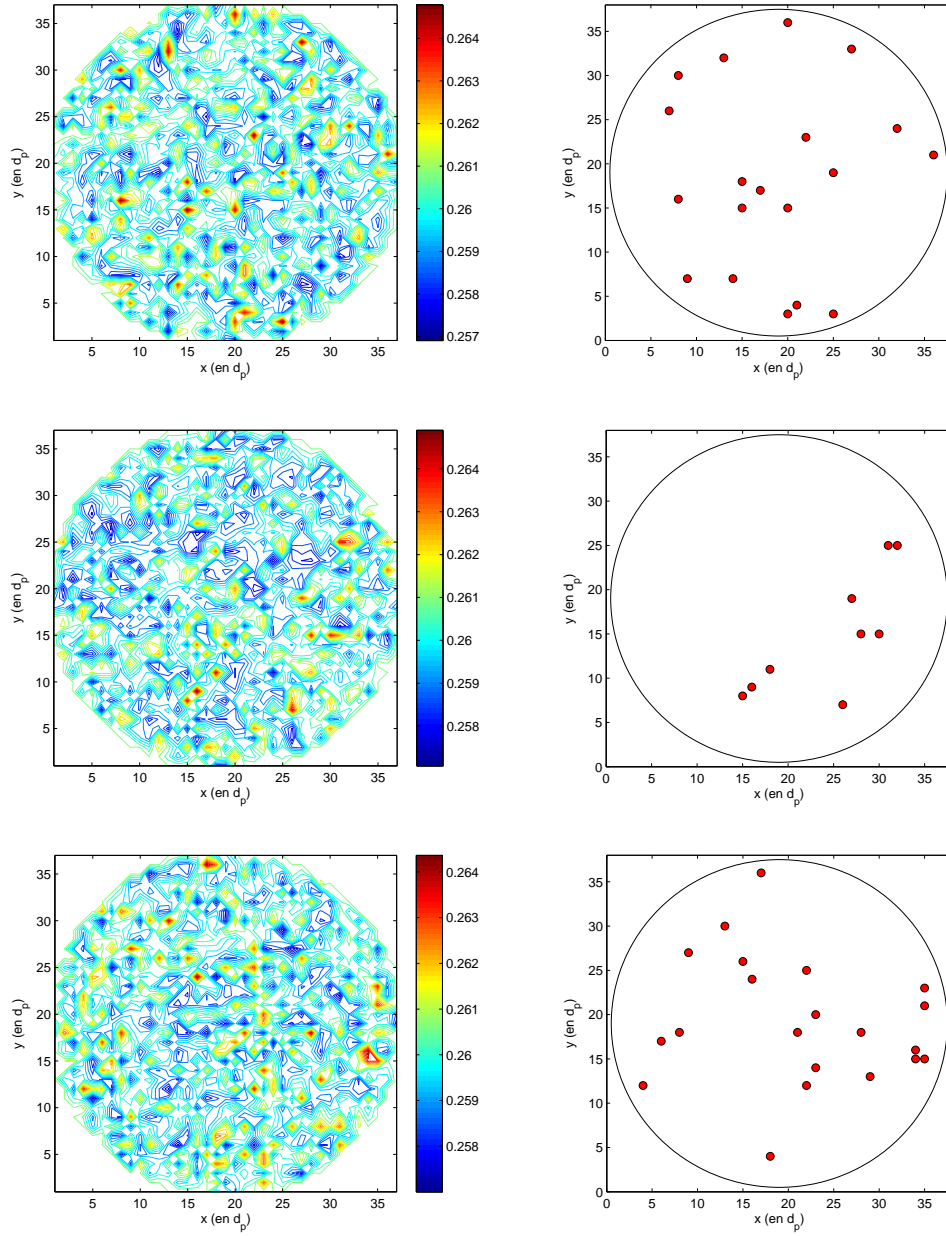


FIGURE 4.16.: Iso-concentrations à la surface du réseau à t_{crist} et positions des maximums (tels que $C > 0.8(C_{max} - C_{min}) + C_{min}$).

cielle à l'interface, u_{int} , et ce pour une centaine de réalisations. Ce coefficient, cor , est défini par la relation suivante pour chaque réalisation :

$$cor(C_{int}, u_{int}) = \frac{\sum_{i=1}^{n_{int}} (C_{i,int} - \overline{C_{int}})(u_{i,int} - \overline{u_{int}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n_{int}} (C_{i,int} - \overline{C_{int}})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{n_{int}} (u_{i,int} - \overline{u_{int}})^2}} \quad (4.11)$$

où $\overline{C_{int}}$ est la concentration moyenne à l'interface, $\overline{u_{int}}$ la vitesse interstitielle moyenne à l'interface et n_{int} , le nombre de liaisons sur l'interface. La valeur moyenne ob-

tenue est de 0.998. Les sites de cristallisation sont donc liés principalement à l'hétérogénéité du nombre de Péclet local dans la phase liquide du milieu poreux dans la zone proche de l'interface, où $Pe_l = \frac{u_{int} d_p}{D_{s,eff}}$. Ces fluctuations de Pe_l résultent elles-mêmes des hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux (variation de porosité et variation du diamètre des liaisons) qui modifient l'advection (au travers des vitesses interstitielles) et la diffusion. Ainsi, les pores les moins poreux vont avoir un Pe_l plus élevé et donc une accumulation de sel sous l'interface plus importante.

4.2.1 Maintien du caractère discret des efflorescences

Ces simulations permettent d'expliquer la localisation discrète des maximums de concentration à la surface de la mèche. Néanmoins, l'ensemble des liaisons pourraient à terme devenir des sites de cristallisation et l'évaporation se poursuivant, la totalité de l'interface serait alors couverte d'efflorescences, comme ce qui a été observé précédemment sur la figure 4.12. Or les photographies prises au cours des expériences illustrent une cristallisation qui demeure discrète (cf figure 4.17).

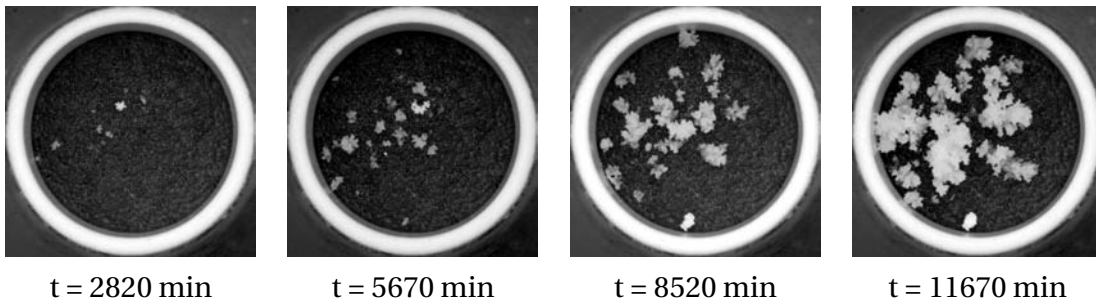


FIGURE 4.17.: *Efflorescences à la surface de la mèche à différents instants et pour $\delta = 15\text{ mm}$.*

Les efflorescences qui se forment à la surface du milieu poreux modifient les différents transports. Or la pesée nous indique que le flux global à la surface de la mèche reste inchangé au cours de l'expérience. L'apparition et la croissance des efflorescences n'impactent donc pas l'évaporation dans son ensemble, mais induisent vraisemblablement des variations locales de la répartition de la densité de flux d'évaporation. Les résultats du chapitre précédent montrent que la cristallisation augmente l'évaporation. Si l'on transpose ce résultat à l'échelle d'une efflorescence se formant sur une bille, on peut donc supposer que les efflorescences discrètes vont localement augmenter la densité de flux d'évaporation. Par ailleurs, nous avons aussi constaté des phénomènes d'écrantage au transport de vapeur à la base des mèches ROBU. Il peut en être de même pour les efflorescences à la surface des billes avoisinantes. Il en résulterait un équilibre entre zones de forte évaporation et zones écranées, stabilisant le flux global d'évaporation qui resterait constant malgré les hétérogénéités de la densité de flux créées par la présence des efflorescences.

Même si ces hétérogénéités ne modifient pas le flux d'évaporation à l'échelle de la mèche, elles engendrent localement des modifications importantes des transports dans l'air, et par conséquent dans la phase liquide. Les efflorescences ont un effet de pompage de la solution saline, favorisant leur croissance et générant des zones d'exclusion où la cristallisation n'apparaît plus ou tardivement. L'ajout d'un modèle de croissance d'efflorescences aux simulations sur réseau de pores permettra de valider cette théorie dans le futur.

En attendant d'avoir développé ce modèle de croissance, des simulations directes simplifiées sur un réseau de pores 2D peuvent nous apporter des informations supplémentaires sur les modifications des transports engendrées par la croissance d'efflorescences. L'écoulement (équations de Navier-Stokes) et le transport du sel (équation 1.2.2) sont résolus entièrement sur un réseau 2D aléatoire (10 pores sur la largeur et 11 pores sur la hauteur), à la surface duquel on calcule aussi un transport par diffusion de la vapeur. La première simulation est stoppée lorsque la concentration dans une des liaisons atteint c_{sat} (voir figure 4.18 où sont représentés, les iso- P_v , le champ de c et les lignes de courant du flux total de c à cet instant).

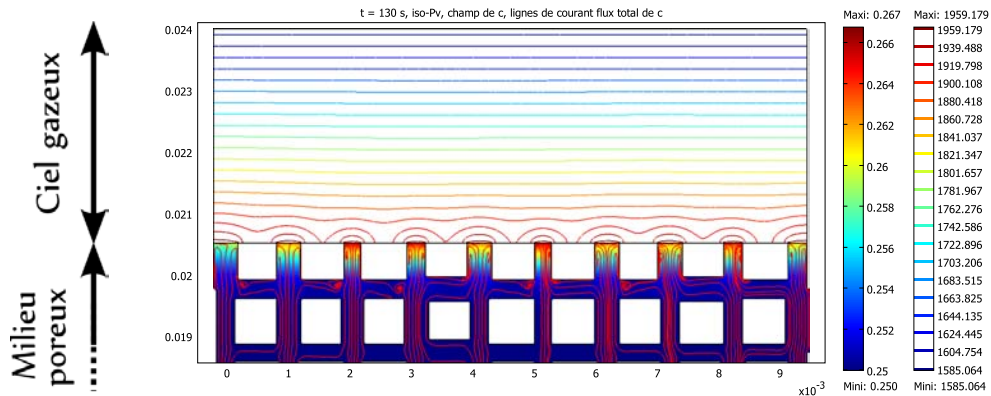


FIGURE 4.18.: Iso- P_v , champ de c et lignes de courant correspondant au flux total de c , donnés par DNS sur un réseau 10x11. Etape 1.

La concentration de saturation est atteinte en premier dans la sixième liaison ayant un diamètre minimal (en $x \approx 5$ mm). Les autres liaisons ayant un diamètre faible ont aussi une accumulation de sel importante à l'interface. On observe que les lignes de courant y sont plus nombreuses que pour les liaisons de grand diamètre. Dans cette configuration (flux homogène sur l'interface), les liaisons ayant un diamètre faible ont une vitesse plus importante et donc un nombre de Péclet local, Pe_l , plus grand que les liaisons ayant un diamètre important. La concentration en sel à l'interface y est donc plus importante. Notons aussi que le temps de première cristallisation est de 130 s.

Ayant localisé le premier site de cristallisation, on ajoute au système précédent une efflorescence (de structure très simplifiée) au sommet de la liaison à c_{sat} . On suppose que l'évaporation prend place sur la totalité de la surface de l'efflorescence. Par conservation du débit, la masse d'eau perdue par évaporation à la surface de la

mèche correspond à la masse d'eau sortant de la liaison située sous la mèche, ce qui nous permet d'y calculer l'écoulement. La concentration en sel est fixée à c_{sat} au sommet de la liaison et le transport du sel n'est pas résolu dans l'efflorescence. Cette nouvelle simulation est stoppée lorsqu'une seconde liaison atteint la concentration de saturation. Les nouveaux champs de P_v et de c sont présentés dans la figure 4.19.

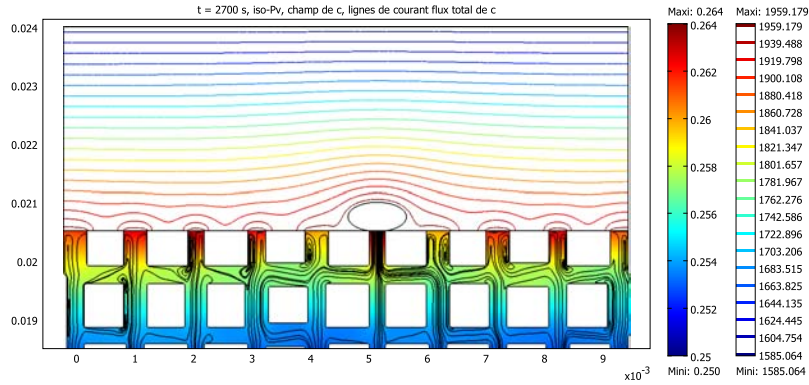


FIGURE 4.19.: *Iso- P_v , champ de c et lignes de courant correspondant au flux total de sel, donnés par une DNS sur un réseau 10x11. Etape 2.*

La présence de l'efflorescence modifie le champ de P_v et augmente le débit de solution dans la liaison où l'efflorescence s'est formée. Les lignes de courant nous indiquent que le transport du sel est nettement favorisé sous l'efflorescence, illustrant l'effet de pompage détaillé précédemment. De plus, le temps de seconde cristallisation est beaucoup plus long que le premier. Il faut attendre 2700 s avant d'atteindre c_{sat} dans la troisième liaison interfaciale (en $x \simeq 2$ mm). L'efflorescence modifie donc fortement l'écoulement et le transport du sel dans la zone proche de l'interface. Elle s'auto-alimente et ralentit le transport du sel dans son voisinage. Une seconde efflorescence est ajoutée sur le nouveau site de cristallisation et la première efflorescence est arbitrairement agrandie. Les résultats de cette simulation sont donnés dans la figure 4.20.

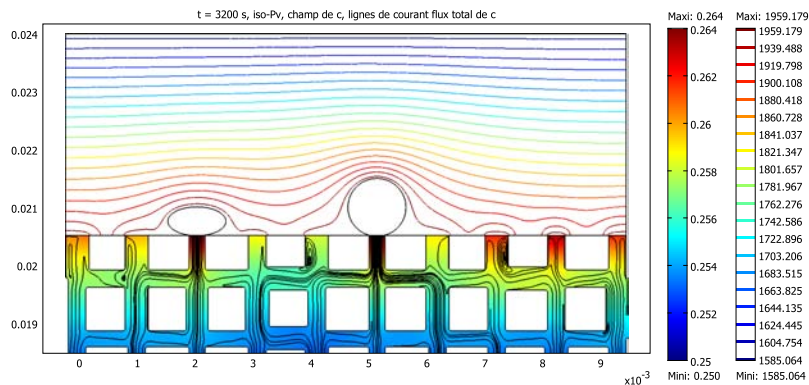


FIGURE 4.20.: *Iso- P_v , champ de c et lignes de courant correspondant au flux total de sel, donnés par une DNS sur un réseau 10x11. Etape 3.*

Aux vues de ces résultats, il est clair que la tendance s'intensifie. Les lignes de courant montrent un transport de sel privilégié vers les efflorescences, alors que les liaisons voisines voient leur apport en sel diminué. Une nouvelle liaison atteint la saturation, mais au bout d'un temps encore plus long : 3200 s. Une dernière simulation est effectuée en ajoutant une nouvelle efflorescence et en agrandissant celles déjà présentes (voir 4.21).

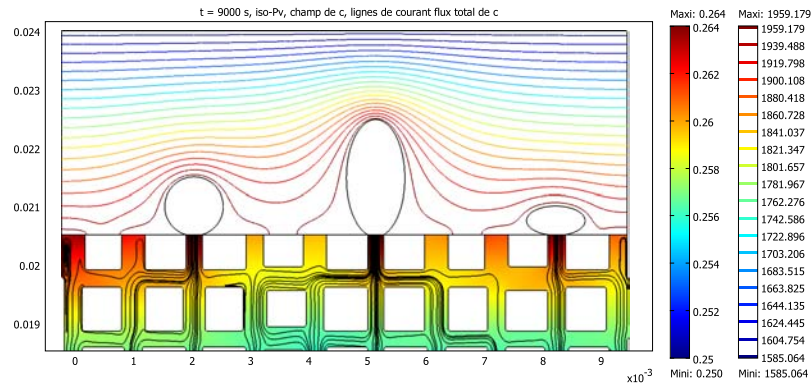


FIGURE 4.21.: *Iso- P_v , champ de c et lignes de courant correspondant au flux total de sel, donnés par une DNS sur un réseau 10x11. Etape 4.*

La tendance se confirme une nouvelle fois. Les trois efflorescences ont un effet de pompage important sur l'écoulement et le transport du sel. On observe aussi que plus la structure de l'efflorescence est importante, plus elle écranse ses liaisons voisines pour la diffusion de la vapeur et diminue par conséquent l'advection qui y prend place. Cet effet serait encore plus marqué si l'efflorescence était représentée par une forme plus large qui se placerait au dessus de la liaison voisine.

La présence des efflorescences modifie fortement l'évaporation à l'interface. Les flux d'évaporation au niveau de chaque liaison sont tracés dans la figure 4.22 dans les quatre configurations. Ces flux ont été adimensionnés par la moyenne des flux à l'interface.

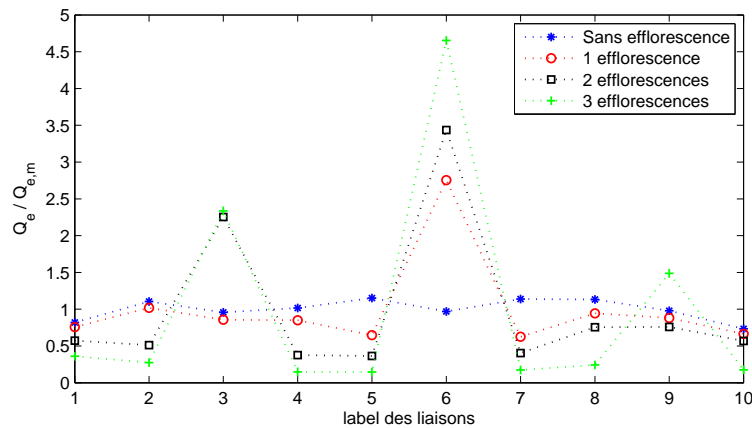


FIGURE 4.22.: *Débits massiques d'évaporation à la surface des liaisons ou des efflorescences.*

Lorsqu'il n'y a pas d'efflorescence, l'évaporation est quasi-uniforme à la surface du réseau (courbe bleue). La présence d'une seule efflorescence modifie la répartition de l'évaporation en augmentant le flux au niveau de l'efflorescence et en diminuant l'évaporation sur le reste de l'interface. Les liaisons adjacentes à l'efflorescence sont particulièrement affectées (courbe rouge). L'ajout d'efflorescences supplémentaires renforce les hétérogénéités de flux à l'interface.

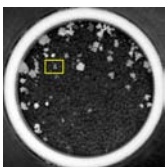
Ces simulations "expliquent" donc le fait que les efflorescences restent discrètes. Ceci est dû à deux phénomènes couplés :

- l'écrantage des pores voisins de l'efflorescence par l'efflorescence même. On a pu constater que les débits massiques d'évaporation des liaisons voisines de l'efflorescence diminuent lorsque l'efflorescence croît (cf figure 4.22).
- la réorganisation du champ de concentration liée à la croissance de l'efflorescence.

Le résultat net est l'existence d'une zone d'exclusion autour de l'efflorescence où une nouvelle efflorescence ne peut se produire. Si ces simulations illustrent l'influence que peuvent avoir des efflorescences à la surface d'un milieu poreux saturé, elles restent tout de même très simplifiées. Nous avons choisi arbitrairement la taille et la croissance des efflorescences. De plus, les calculs sont faits sur un réseau de petite taille et sont donc limités. Pour rendre le calcul plus réaliste, il serait nécessaire de faire croître les efflorescences au cours du temps, tout en réalisant le calcul couplé du transport de vapeur, de l'écoulement et du transport du sel, ce qui serait coûteux en temps de calcul dans le cas d'une DNS.

Ces simulations nous montrent donc l'intérêt que peut avoir l'ajout d'un modèle de croissance de cristaux aux simulations réseaux 3D. Ce modèle de croissance permettrait de réaliser des simulations au-delà de la première cristallisation et de pouvoir prédire correctement l'évolution temporelle de la localisation des efflorescences.

4.2.2 "Danse" des efflorescences



Un autre résultat en lien avec cette idée de pompage des efflorescences est l'observation de cycles de croissance/(dissolution et déliquescence) de certaines efflorescences. Les images de la figure 4.23 illustrent les cycles de vie d'une efflorescence.

L'intervalle de temps entre l'image (a) et l'image (b) est de 15 min. L'efflorescence s'est "résorbée" entre les deux images. Une nouvelle efflorescence cristallise ensuite au même endroit. Cette efflorescence croît jusqu'à $t = 1305$ min (image (c)), puis elle décroît de nouveau mais de façon plus lente que pour sa première dissolution/déliquesence et ce jusqu'à $t = 1830$ min (image (d)). On constate qu'elle ne disparaît pas complètement. Au delà de cet instant, on observe de nouveau un cycle entre l'instant $t = 2220$ min (image (e)) et $t = 2370$ min (image (f)).

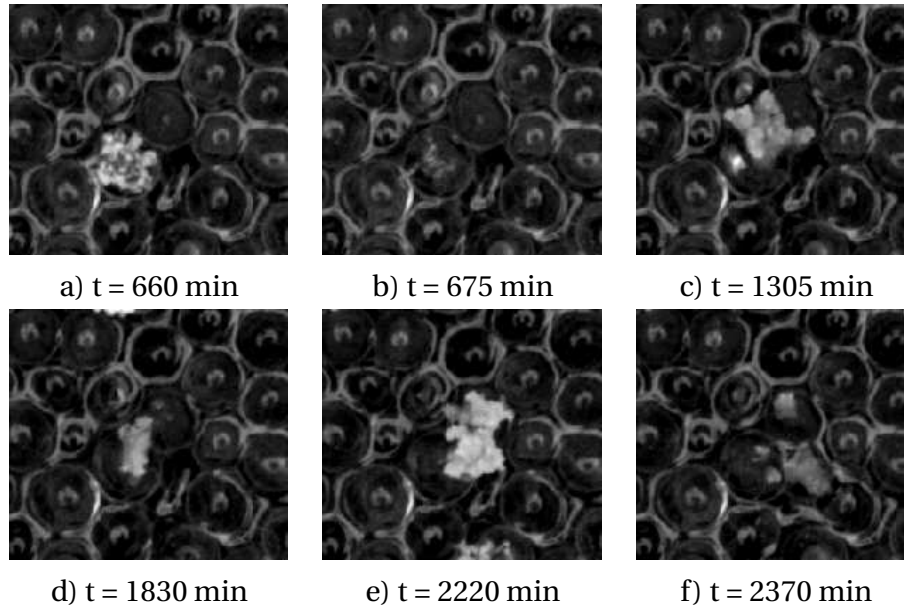
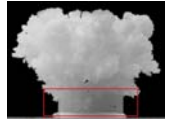


FIGURE 4.23.: Cycle de croissance/(dissolution et déliquescence) d'une efflorescence pour $\delta = 7.5 \text{ mm}$.

La décroissance des efflorescences à la surface des billes peut résulter d'une dissolution partielle de la base de l'efflorescence. En effet, on peut supposer que le pompage induit par l'efflorescence augmente localement le débit de solution saline. La base de l'efflorescence serait alors en contact avec une solution ayant une concentration inférieure à C_{sat} induisant alors la dissolution. On peut de nouveau faire un parallèle avec les résultats des expériences réalisées au cours du chapitre précédent. Au cours de ces dernières, nous avons observé une dissolution des efflorescences à la base des mèches ROBU. Il est donc probable que le même phénomène prenne place à l'échelle d'une efflorescence à la surface des billes. Ce raisonnement pourrait aussi expliquer pourquoi la vitesse de décroissance de l'efflorescence (si elle se dissout) diminue au cours du temps. La concentration moyenne en sel à proximité de l'interface augmente peu à peu au cours de l'évaporation. Ainsi la dissolution se ferait plus lente et deviendrait partielle au cours du temps.



On peut aussi supposer que la décroissance des efflorescences est liée à une déliquescence du cristal. L'humidité relative à proximité de la base des efflorescences deviendrait supérieure à l'humidité relative d'équilibre du cristal ($\sim 75 \%$ pour le NaCl) et induirait l'absorption des molécules de vapeur de l'air sur la surface de l'efflorescence et sa décroissance. Cette hypothèse est plausible sachant que la pression de vapeur saturante dépend de la concentration en NaCl et décroît lorsque la concentration en sel augmente. Ainsi à proximité de l'efflorescence, l'effet de pompage aurait pour conséquence d'imposer une pression de vapeur saturante légèrement supérieure à la pression de vapeur d'équilibre du sel au niveau de l'interface, générant la déliquescence de la base de l'efflorescence.

Un couplage des deux phénomènes semble être la meilleure hypothèse pour expliquer la décroissance des efflorescences. De plus, les efflorescences tendent à s'affaisser et se "détacher" à cause de la fragilisation de leur base, ce qui peut aussi causer leur dissolution à la surface de l'empilement (le voisinage de l'efflorescence ayant potentiellement une concentration en sel à l'interface plus faible qu'ailleurs, toujours en raison des effets de pompage et d'écrantage).

Par ailleurs, on peut aussi observer le séchage complet de certaines efflorescences. Les efflorescences sèches sont identifiables à leur couleur blanche. Le séchage complet d'une efflorescence peut être la conséquence d'un bouchage des pores de l'efflorescence ou d'un pompage trop important à la base du cristal provoquant l'assèchement de son support. Par conséquent, l'efflorescence sèche car elle n'est plus alimentée par la solution saline.

Certaines efflorescences restent sèches pour le reste de l'expérience, d'autres bougent, puis s'affaissent et se dissolvent. Les images de la figure 4.24 illustrent les différentes étapes de ce processus sur une efflorescence.

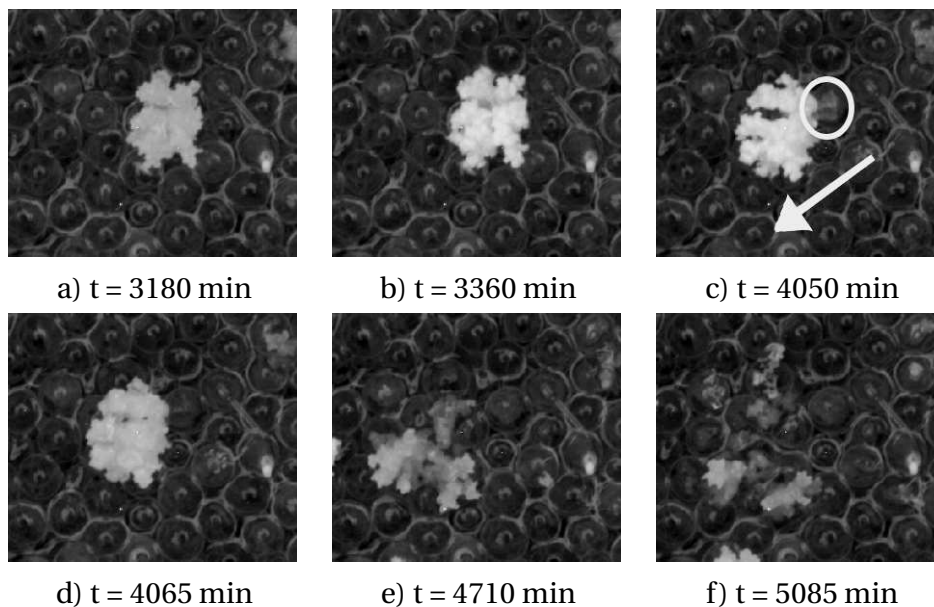
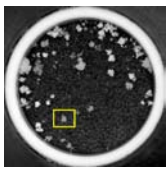


FIGURE 4.24.: *Séchage, affaissement, ré-imbibition et dissolution partielle d'une efflorescence pour $\delta = 7.5$ mm.*

L'image (a) nous montre l'efflorescence imbibée de solution saline (sa couleur étant grise). Trois heures plus tard sur l'image (b), elle est complètement sèche (sa couleur étant passée au blanc). On observe ensuite un déplacement et un affaissement de l'efflorescence consécutif à une nouvelle croissance à la base du cristal (entouré en blanc sur l'image (c)). Les trois images suivantes illustrent la ré-imbibition de l'efflorescence, puis sa dissolution partielle.

4.2.3 Conclusion

Ces différents résultats expliquent la formation d'efflorescences discrètes à la surface d'un milieu poreux saturé en situation de mèche. La cristallisation discrète est la conséquence des hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux. Ces hétérogénéités favorisent le transport du sel vers certains sites à la surface du milieu poreux. L'accumulation de sel est généralement plus importante dans les pores interfaciaux de plus petite taille.

L'effet de pompage des efflorescences joue un rôle important sur les différents transports. Il favorise le caractère discret des efflorescences en modifiant localement le champ de pression partielle de vapeur, l'écoulement à proximité de l'interface et par conséquent le transport du sel. Il peut aussi expliquer "la danse des efflorescences" au cours de l'expérience, résultant des cycles de croissance, dissolution et déliquescence, séchage ou affaissement des cristaux. L'ajout dans le calcul réseau 3D, d'un modèle de croissance d'efflorescences et de transport de sel au sein même des efflorescences sera des plus intéressants pour valider cette idée de pompage des efflorescences et de zones d'exclusion qui en découlent.

4.3 INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE L'ÉVAPORATION SUR LA CRISTALLISATION

Le traitement des images binarisées nous a fourni des informations quant à l'évolution de la localisation de la cristallisation. Il peut aussi nous permettre de voir si une répartition homogène ou non de j_e à la surface de la mèche influence la cristallisation et si l'intensité de j_e influence la structure des efflorescences. Nous nous intéressons notamment à la taille des efflorescences, à leur nombre et à leur structure (du moins qualitativement). Pour obtenir ces informations, nous utilisons les images binarisées avec un filtre à 100 pixels (les zones blanches de moins de 100 pixels sont supprimées). Cette valeur de filtre est fixée par l'expérience pour $\delta = 15$ mm où le bruit est le plus important.

4.3.1 Nombre d'efflorescences

D'après les photographies prises au cours des expériences, on a pu observer que le nombre d'efflorescences croît avec le temps. Cette tendance s'explique aisément par le fait que la concentration moyenne en sel à l'interface augmente au cours de l'évaporation. Par conséquent, de plus en plus de points sur l'interface vont donner naissance à des efflorescences. A partir des images binarisées, le nombre d'efflorescences, n_e , peut être calculé à chaque prise de vue. Afin de pouvoir comparer les résultats des trois expériences, n_e est tracé en fonction de r_S (ratio entre la surface de sel et la surface totale de la mèche) sur la figure 4.25.

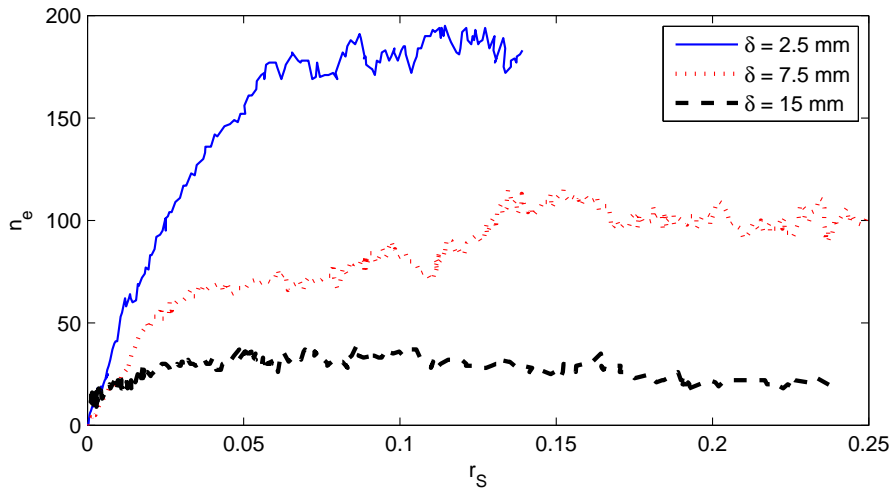


FIGURE 4.25.: *Nombre d'efflorescences en fonction de la fraction de sel à la surface, pour différents ciels.*

L'évolution du nombre d'efflorescences au cours de l'évaporation dépend fortement de la valeur du ciel. Pour $\delta = 2.5$ mm, n_e augmente rapidement et semble atteindre un plateau pour r_s supérieur à 0.05. L'expérience avec le ciel intermédiaire a une évolution plus lente de n_e , mais atteint aussi un plateau au-delà de $r_s = 1.25$. Finalement pour $\delta = 15$ mm, le nombre d'efflorescences augmente, se stabilise, puis diminue. De plus, on constate que pour un r_s fixé, n_e diminue fortement avec le ciel qui augmente. Il existe un facteur 10 entre le nombre d'efflorescences maximal atteint pour $\delta = 2.5$ mm et celui pour $\delta = 15$ mm. Des flux d'évaporation importants et une répartition de la densité de flux non-uniforme favorisent donc la formation de nombreuses efflorescences.

Les trois expériences possèdent une première phase où le nombre d'efflorescences augmente. Durant cette phase de développement des efflorescences, le nombre d'efflorescences qui se forment est plus important que le nombre d'efflorescences qui disparaissent. Lors de la deuxième phase, n_e se stabilise indiquant un équilibre entre le nombre d'efflorescences qui se créent et celles qui se dissolvent. A priori, cet équilibre peut résulter soit d'une augmentation du nombre de dissolutions, soit d'une diminution du nombre de nouvelles efflorescences. Une dernière phase apparaît pour le ciel de 15 mm, une phase de décroissance de n_e . A partir des photographies, on constate que la diminution de n_e est liée à une fusion entre efflorescences. Au cours du temps, les structures des efflorescences deviennent de plus en plus large, s'entremêlent et recouvrent leur voisine, réduisant le nombre total d'efflorescences que l'on peut compter. Cette idée de fusion des efflorescences rajoute une explication supplémentaire sur la stabilisation de n_e durant la deuxième phase. Les petites structures formant des efflorescences distinctes vont à terme former une efflorescence de taille intermédiaire. Ainsi, même si des nouvelles efflorescences se forment, la fusion d'efflorescences peut stabiliser n_e .

4.3.2 Taille moyenne des efflorescences

Aux vues de ces résultats, il est également intéressant de suivre l'évolution de la taille des efflorescences au cours de l'expérience. Une estimation de la taille des efflorescences est donnée par la surface des amas blancs sur les images binarisées. Il est donc possible de connaître la surface moyenne des efflorescences au cours de chaque expérience. Cette surface, notée $S_{e,m}$, est calculée en surface de bille (πr_b^2). Sur la figure 4.26, $S_{e,m}$ est tracée en fonction de r_s pour les trois ciels.

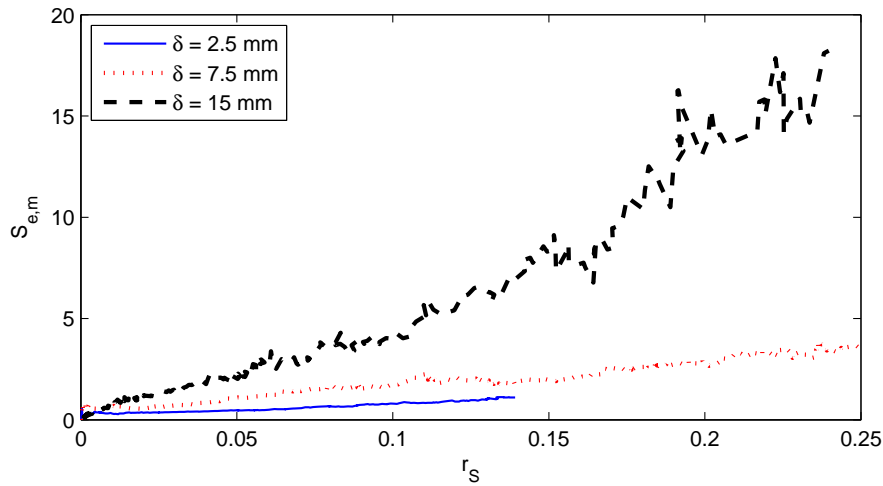


FIGURE 4.26.: Surface moyenne des efflorescences en fonction de la fraction de sel à la surface, pour différents ciels.

Comme pour le nombre d'efflorescences, la surface moyenne des efflorescences dépend fortement du ciel. A r_s fixé, la surface des efflorescences augmente avec δ . Ainsi, pour un ciel petit, les efflorescences sont en moyenne de taille inférieure à une surface de bille. L'effet de pompage des efflorescences est donc relativement localisé (zone d'exclusion peu étendue) du fait des flux d'évaporation importants. Par conséquent, un grand nombre d'efflorescences peut se former à l'interface. Lorsque le ciel augmente, l'intensité de l'évaporation diminue ayant pour conséquence d'augmenter l'influence de l'effet de pompage des efflorescences sur leur voisinage. Les structures deviennent plus stables et de plus grande taille, et leur nombre se stabilise à un n_e plus faible.

Afin d'avoir des informations supplémentaires, on peut aussi extraire l'histogramme des surfaces des efflorescences, S_e , sur la totalité des efflorescences présentes à un instant donné. Ces histogrammes vont nous donner la distribution des surfaces d'efflorescences. Cependant, il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'efflorescences déjà présentes à la surface de l'empilement. Ce type de graphe n'est donc pas réalisable pour l'expérience avec le ciel de 15 mm où n_e est relativement faible.

Ces histogrammes révèlent qu'un grand nombre d'efflorescences possèdent une surface inférieure à une surface de bille. Ce résultat était attendu pour le ciel de 2.5

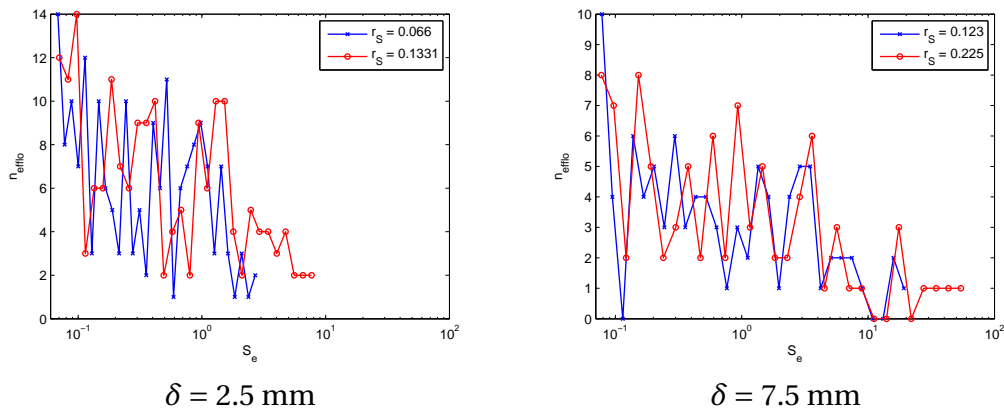


FIGURE 4.27.: *Histogrammes des surfaces des efflorescences pour deux valeurs de fraction de sel à la surface.*

mm car la taille moyenne des efflorescences est inférieure à une surface de bille. Pour le ciel de 7.5 mm, $S_{e,m}$ atteint pratiquement 4 billes en fin d'expérience. Ce résultat indique donc une grande disparité de taille d'efflorescences pour $\delta = 7.5$ mm, ce que l'on retrouve sur les histogrammes. En effet, ces derniers sont plus étalés que pour le ciel de 2.5 mm.

Dans les deux cas, on observe également un étalement des histogrammes vers des surfaces plus grandes lorsque r_s augmente (courbes rouges). Ce résultat confirme qu'une partie des efflorescences se stabilisent, croissent et fusionnent entre elles au cours de l'expérience. Les efflorescences de petites structures correspondent aux efflorescences naissantes ou aux efflorescences dans un cycle de croissance/dissolution. Sur la figure 4.28, nous présentons des exemples de structure d'efflorescences pour ces deux ciels.

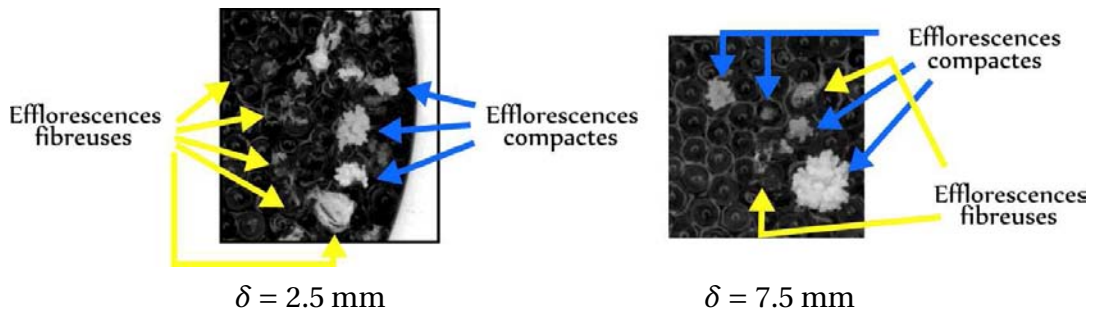


FIGURE 4.28.: *Exemples de structures cristallines à la surface de l'empilement.*

Pour $\delta = 2.5$ mm, on observe deux sortes d'efflorescences. Certaines ont une structure relativement compacte, alors que d'autres sont de type fibreuse. Les efflorescences compactes ont généralement un volume de sel nettement supérieur à celui des efflorescences fibreuses. En suivant l'évolution des efflorescences au cours du temps, on observe que le cycle de vie des efflorescences fibreuses est généralement assez court. Elles se redissolvent ou fusionnent pour former une structure compacte qui semble plus stable. Lorsque le ciel est de 7.5 mm, on observe aussi la coexistence

d'efflorescences fibreuses et compactes. Cependant, les efflorescences fibreuses font rapidement place aux structures compactes qui croissent et atteignent des volumes importants. Dans le cas d'un ciel de 15 mm, très peu d'efflorescences fibreuses se forment à l'interface. La majorité des efflorescences sont compactes et relativement stables.

Ces résultats semblent indiquer que lorsque la densité de flux d'évaporation est importante et en début de vie, la cristallisation se fait sous forme fibreuses. Les structures cristallines fibreuses étant très instables, elles évoluent rapidement au cours du temps (mouvement, dissolution...) pour migrer vers une structure plus stable de type compacte. Arnold et Zehnder [4], ont conclu qu'un des facteurs clés sur la structure des cristaux à la surface d'un milieu poreux est la quantité de liquide sur la surface. Lorsque le substrat est recouvert d'un film épais, la cristallisation se fait sous forme compacte. Plus la quantité de liquide devient faible et plus l'efflorescence devient fibreuse. Leur étude confirme le fait que si l'apport en solution au niveau de la bille est relativement faible, la cristallisation se fait sous forme fibreuse. La modification de l'efflorescence vers une structure compacte peut s'expliquer par une remontée de l'interface sur la bille du fait de la présence de l'efflorescence comme schématisé dans la figure 4.29.

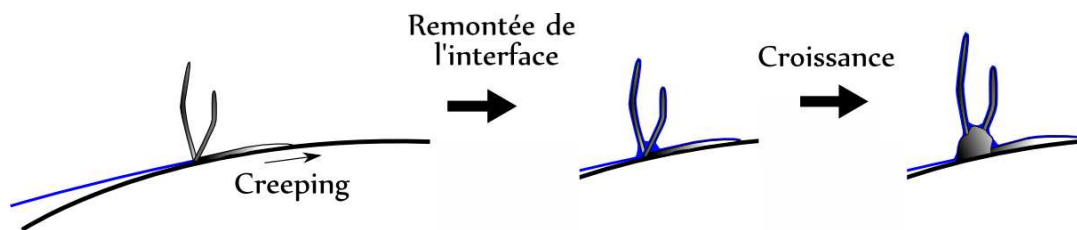


FIGURE 4.29.: Evolution d'une structure fibreuse vers une structure compacte.

4.3.3 Distance minimale moyenne entre deux efflorescences

Une autre donnée intéressante relative à l'effet de pompage des efflorescences est la distance minimale entre deux efflorescences. Il est possible de calculer cette distance minimale pour l'ensemble des efflorescences d'une image et d'en extraire sa valeur moyenne pour les différents ciels (voir figure 4.30). Cette distance est calculée à partir des centres de masse de chaque efflorescence.

Lorsque les ciels sont faibles, les premières efflorescences sont très éloignées les unes des autres, puis le nombre d'efflorescences augmentant, la distance entre deux voisines diminue rapidement. Pour un ciel de 15 mm, les premières efflorescences apparaissent à une distance minimale de six billes les unes des autres, puis cette distance diminue aussi et se stabilise, avant de ré-augmenter lorsque r_S est supérieur à 0.125, ce qui correspond au moment où le nombre d'efflorescences diminue. Les

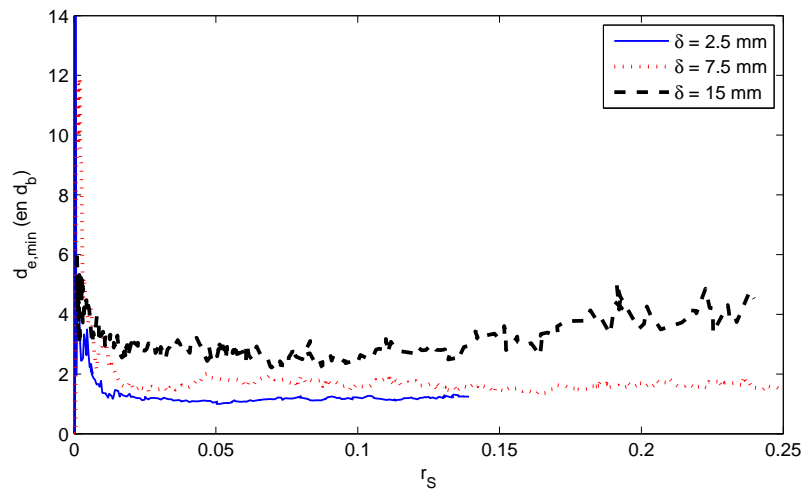


FIGURE 4.30.: *Distance minimale moyenne entre deux efflorescences.*

efflorescences fusionnant, les distances entre les nouveaux centres de masse s'en retrouvent augmentées. Ces graphes permettent de vérifier que $d_{e,min}$ diminue bien avec δ .

4.3.4 Conclusion partielle

On peut donc conclure que la cristallisation diffère fortement selon le ciel tant par le nombre, la taille et la structure des efflorescences. L'intensité des densités de flux d'évaporation est le facteur principal jouant sur la cristallisation. En effet, une densité de flux d'évaporation intense va favoriser la formation d'efflorescences relativement instables (donc des structures qui restent de petite taille), débutant généralement par des fibres, puis évoluant rapidement soit vers la re-dissolution, soit vers une structure compacte. L'intensité de la densité de flux joue aussi sur la distance séparant les efflorescences. Plus le flux est intense, plus les efflorescences sont rapprochées car l'effet de pompage est plus localisé.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Une première serait de mieux caractériser les distances entre efflorescences en mettant en place des diagrammes de Voronoi sur les images binarisées, dont chaque cellule serait centrée sur une efflorescence. Par ailleurs, il serait intéressant de faire une nouvelle série d'expériences avec un milieu plus fin pour avoir un nombre plus important d'efflorescences et donc une meilleure précision sur les grandeurs définies dans cette section (n_e , $S_{e,m}$, $d_e...$). De plus, des simulations numériques équivalentes avec modèle de croissance d'efflorescences permettraient de quantifier de manière statistique ces différentes grandeurs.

4.4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les objectifs de cette étude étaient de modéliser et d'analyser les différents phénomènes de transport qui prennent place lors de l'évaporation sur un milieu poreux saturé en situation de mèche. Et ceci afin de comprendre :

- le phénomène de cristallisation discrète,
- le phénomène de "danse d'efflorescences",
- la localisation des efflorescences à la surface de la mèche.

Numériquement, il a été montré que le phénomène de cristallisation discrète résulte des hétérogénéités à petite échelle du milieu poreux. Ces hétérogénéités influencent localement le champ de vitesse dans la phase liquide, ce qui a pour conséquence de favoriser l'accumulation de sel en certains points de l'interface. Ce résultat a été obtenu à partir des simulations réseaux 3D qui ont l'avantage de rendre compte des hétérogénéités du milieu ce qui n'est pas du tout le cas du modèle continu.

Les expériences indiquent aussi que le caractère discret de la cristallisation se maintient durant l'évaporation. Le modèle de croissance n'ayant pas encore été implémenté, il n'est actuellement pas possible d'aller au-delà de la première cristallisation au cours des simulations réseaux. Cependant, nous avons tout de même proposé des éléments de réponse expliquant pourquoi les efflorescences demeurent discrètes au cours du temps. Ces explications se basent sur les résultats obtenus dans l'étude précédente (voir Chapitre 2). La présence d'efflorescences à la surface du milieu poreux influence les transports à l'interface au cours du temps. Elles hétérogénéisent l'évaporation en modifiant la position de l'interface. L'évaporation est favorisée sur les efflorescences et diminuée dans la région avoisinant les cristaux. Cette hétérogénéisation de la densité de flux génère des zones de pompage, où le sel va être préférentiellement transporté, et des zones d'exclusion où le sel ne s'accumulera plus ou peu. Un modèle de croissance d'efflorescence et de transport dans l'efflorescence permettra de valider cette théorie. Il sera alors possible de suivre en continu les modifications des transports générées par les efflorescences.

Cet effet de pompage peut aussi expliquer le phénomène de "danse d'efflorescences". Au cours des expériences, il a été observé que certaines efflorescences ont des cycles de vie (croissance / (dissolution et déliquescence) avec éventuellement des phases de séchage complet). La croissance des efflorescences et ces cycles provoquent des mouvements des cristaux à la surface du milieu poreux. L'analyse des transports qui prennent place dans l'efflorescence sera ici aussi très utile.

Les expériences sur milieu homogène ont révélé l'influence importante de la distribution de la densité de flux à la surface de la mèche. Lorsque la répartition de la densité de flux n'est pas homogène le long de l'interface, la cristallisation se forme préférentiellement dans les zones de forte évaporation puis s'étend lentement vers les zones de plus faible évaporation. Tandis qu'une répartition de densité de flux uniforme n'impose pas de localisation préférentielle à l'interface.

L'intensité des densités de flux d'évaporation joue aussi sur la cristallisation. Lorsque

la densité de flux est intense, les efflorescences sont plus nombreuses à se former et plus proches les unes des autres. Elle influence aussi la stabilité des efflorescences et par conséquent leur structure et leur taille. Une évaporation intense semble favoriser la formation de cristaux fibreux qui par la suite se re-dissolvent et deviennent des efflorescences de petites tailles de type compact. A l’opposé, lorsque la densité de flux diminue, les efflorescences peuvent former des structures compactes de taille importante. La distribution de la densité de flux d’évaporation influence donc à la fois la localisation des efflorescences et leur cristallisation.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses, les résultats de cette étude restant pour l’instant assez qualitatifs. Il est par exemple surprenant que le temps de première cristallisation ne soit pas prédit correctement, que ce soit à partir des modèles continus ou des modèles réseaux. De ce point de vue, il serait intéressant de faire varier notamment la concentration initiale en sel pour voir si les écarts entre expérience et simulation restent élevés.

L’autre élément que suggère cette étude est qu’il est nécessaire de développer des modèles de croissance des efflorescences, si l’on veut bien comprendre les phénomènes que nous observons expérimentalement. Cela reste un vaste chantier qui demande notamment la mise en place d’expériences spécifiques.

NOMENCLATURE

Symboles romains

c	Concentration locale en sel, (g/g de solution)
C	Concentration en sel dans la mèche, (g/g de solution)
D_s	Coefficient de diffusion du sel dans l'eau, ($m^2.s^{-1}$)
$D_{s,eff}$	Coefficient de diffusion effectif du sel en solution dans la mèche, ($m^2.s^{-1}$)
d_b	Diamètre des billes, (m)
$d_{e,min}$	Distance minimale entre efflorescences, (m)
d_{efflo}	Epaisseur de l'efflorescence, (m)
d_p	Distance entre pores, (m)
H_m	Hauteur de la mèche, (m)
j_e	Densité de flux d'évaporation, ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
K	Perméabilité du milieu, (m^2)
m_{sel}	Masse de sel, (kg)
n_e	Nombre total d'efflorescences, (—)
n_{int}	Nombre total de liaisons à l'interface, (—)
n_{sat}	Nombre de liaisons à C_{sat} , (—)
P_v	Pression partielle de vapeur, (Pa)
Pe	Nombre de Péclet global, (—)
Pe_l	Nombre de Péclet à l'échelle du pore, (—)
r	Coordonnée radiale, (m)
r_b	Rayon de bille, (m)
r_{crist}	Position radiale de la première cristallisation, (m)
$r_{C_{sat}}$	Moyenne arithmétique des positions radiales des liaisons à C_{sat} , (m)
r_e	Moyenne arithmétique des positions radiales des efflorescences, (m)
$r_{e,p}$	Moyenne pondérée des positions radiales des efflorescences, (m)
r_m	Rayon de la mèche, (m)
Q_e	Flux d'évaporation à la surface de la mèche, ($kg.s^{-1}$)
r_s	Fraction de surface de sel sur la surface de la mèche, (—)
S	Surface, (m^2)
S^*	Ratio entre la surface d'une efflorescence et la surface totale des efflorescences, (m^2)
t	Temps, (s)
t_{crist}	Temps de première cristallisation, (s)
t_{uni}	Temps de première cristallisation pour une densité de flux uniforme, (s)
u_{int}	Vitesse intersticielle de la solution à l'interface, ($m.s^{-1}$)
v	Vitesse de la solution arrivant sur une efflorescence, ($m.s^{-1}$)
$w_{C_{sat}}$	Largeur moyenne de la zone couverte par les liaisons à C_{sat} , (m)
w_e	Largeur moyenne de la zone couverte par les efflorescences, (m)

$w_{e,p}$	Largeur moyenne "pondérée" de la zone couverte par les efflorescences, (m)
x	Coordonnée spatiale, (m)
z	Coordonnée axiale, (m)

Symboles grecs

δ	Hauteur du ciel, (m)
ϵ	Porosité de la mèche, ($-$)
μ_s	Viscosité dynamique de la solution saline, ($Pa.s$)
ρ_{NaCl}	Masse volumique du $NaCl$, ($kg.m^{-3}$)
ρ_s	Masse volumique de la solution saline, ($kg.m^{-3}$)

Indices

0	initial,
$crist$	cristallisation,
exp	valeur expérimentale,
$efflo$	efflorescence,
int	interface,
max	maximal,
min	minimal,
$NaCl$	chlorure de sodium,
num	valeur numérique,
ref	référence,
sat	saturation,
tot	valeur globale,
uni	uniforme.

LOCALISATION DES EFFLORESCENCES SUR DES MÈCHES SATURÉES HÉTÉROGÈNES

Dans cette dernière partie de l'étude des mèches saturées, nous souhaitons comprendre la localisation sélective de la cristallisation dans le cas des milieux hétérogènes. Les expériences ont été réalisées pour un ciel de 15 mm, qui, nous le rappelons, impose une distribution de flux quasi-uniforme sur la surface de la mèche. Nous comparons la cristallisation à la surface d'un empilement homogène de billes de verre avec une mèche hétérogène composée en son centre par la mèche ROBU de type C et complétée par un empilement des mêmes billes de verre en périphérie. Ces deux mèches sont schématisées sur la figure 5.1.

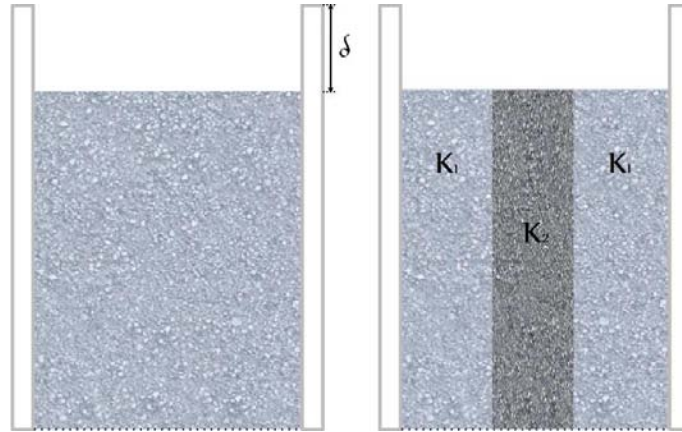


FIGURE 5.1.: *Représentation en coupe d'une mèche homogène et d'une mèche hétérogène.*

Les caractéristiques de la mèche C sont : une taille de pores comprise entre 40 et 60 μm , une porosité, ϵ_2 d'environ 0.365 et une perméabilité, K_2 de $7.16 \pm e^{-11} m^2$.¹ La perméabilité de l'empilement de billes, K_1 est calculée à l'aide de la formule de Kozeny-Carman :

$$K_1 = \frac{\epsilon_1^3 d_b^2}{180(1 - \epsilon_1)^2} \quad (5.1)$$

où d_b est le diamètre des billes. Les diamètres des billes varient entre 1 et 1.12 mm, nous avons donc pris d_b à 1.06 mm. La porosité de l'empilement de billes peut va-

1. La porosité et la perméabilité indiquées ont été estimées expérimentalement (voir l'annexe C.2 pour plus d'informations sur ces mesures).

rier entre 0.36 et 0.45 selon le compactage des billes (voir l'article de Smith et al.[98]). Dans cette configuration, en raison de la présence de la mèche centrale, le milieu n'a pas été vibré mais uniquement tassé avec le couvercle en téflon. Le compactage n'est donc pas maximal. Afin d'avoir une idée de la porosité de notre empilement, nous en avons fait une estimation grossière par pesée, soit $\epsilon_1 \approx 0.39$. La perméabilité calculée à partir de cette porosité vaut environ $9.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

Il est à noter que la perméabilité donnée par Kozeny-Carman est sensible à la porosité qu'on injecte dans la formule. Par exemple, pour le diamètre de nos billes, en prenant les porosités limites de Smith et al., la perméabilité varie de $7.11 \cdot 10^{-10}$ à $1.88 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, soit un peu moins d'un facteur 3. La mesure de ϵ_1 que nous avons effectuée n'étant pas très précise, la valeur obtenue pour K_1 ne l'est pas non plus. Nous estimerons par la suite, si cela a une influence importante ou non sur nos interprétations. Le rapport entre les deux perméabilités est donc d'environ 14 et le rapport des porosités est de 1.07.

Dans un premier temps, les visualisations de la surface des mèches permettent une comparaison directe entre la localisation de la cristallisation pour le milieu homogène et celle pour le milieu hétérogène. Des photographies des deux expériences aux mêmes instants sont présentées dans la figure 5.2.

Ces différentes images nous montrent que la présence d'un milieu moins perméable et légèrement moins poreux au centre de la mèche modifie fortement la cristallisation, sur le plan temporel et sur le plan spatial. La cristallisation apparaît plus rapidement dans le cas d'un milieu hétérogène. De plus, en comparant les surfaces des mèches aux mêmes instants, on constate que la croissance des efflorescences est nettement plus rapide à la surface du milieu hétérogène. On peut observer la présence d'efflorescences de taille importante sur les images (f) et (h) que l'on ne retrouve que tardivement pour le milieu homogène (voir la figure 4.17). Notons au passage, que les conditions expérimentales sont identiques au cours des deux expériences. Les flux globaux d'évaporation obtenus par la pesée sont de $2.02 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ pour le milieu homogène et $1.98 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ pour le milieu hétérogène. L'évaporation étant pratiquement la même dans les deux expériences, elle ne joue aucun rôle sur les différences observées entre les deux mèches.

D'un point de vue spatial, le milieu homogène montre la formation d'efflorescences discrètes distribuées sur une large zone du sommet de la mèche (image(g)), alors que pour le milieu hétérogène la cristallisation a pris place majoritairement à la surface de la mèche ROBU (image(h)). Ainsi, pour un milieu hétérogène la cristallisation prend place préférentiellement à la surface du milieu poreux le moins perméable.

Ces résultats expérimentaux nous permettent doré et déjà de conclure sur la forte influence des hétérogénéités à grande échelle sur l'apparition de la cristallisation et la localisation des efflorescences. Les hétérogénéités du milieu n'affectent pas l'évaporation qui est fixée par le ciel et le transport de vapeur dans l'enceinte. Elles modifient uniquement l'écoulement et par conséquent le transport du sel dans la mèche.

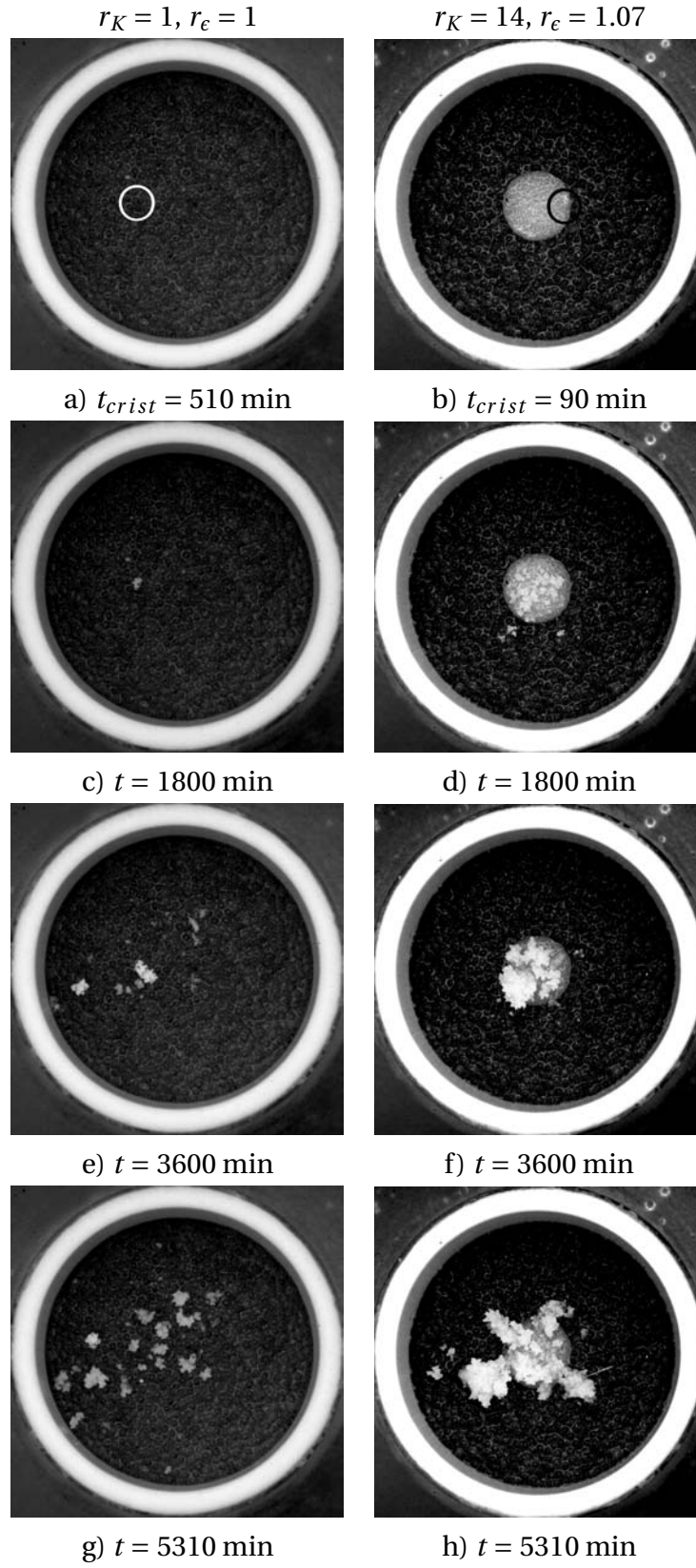


FIGURE 5.2.: Comparaison de la localisation de la cristallisation à la surface d'un milieu homogène et un milieu hétérogène pour $\delta = 15$ mm.

Afin d'analyser les différents transports qui prennent place dans la mèche, nous avons réalisé des simulations dans des mèches ayant les mêmes propriétés que celles utilisées expérimentalement (K_1 , ϵ_1 , K_2 et ϵ_2). Nous faisons l'hypothèse d'une répartition de flux uniforme au sommet de la mèche, ce qui impose une vitesse de filtration constante à l'interface. Le flux d'évaporation étant constant au cours des expériences, on calcule le champ des fluctuations de pression et des vitesses en stationnaire. Les iso- \tilde{P} et des vecteurs des vitesses sont présentés dans la figure 5.3.

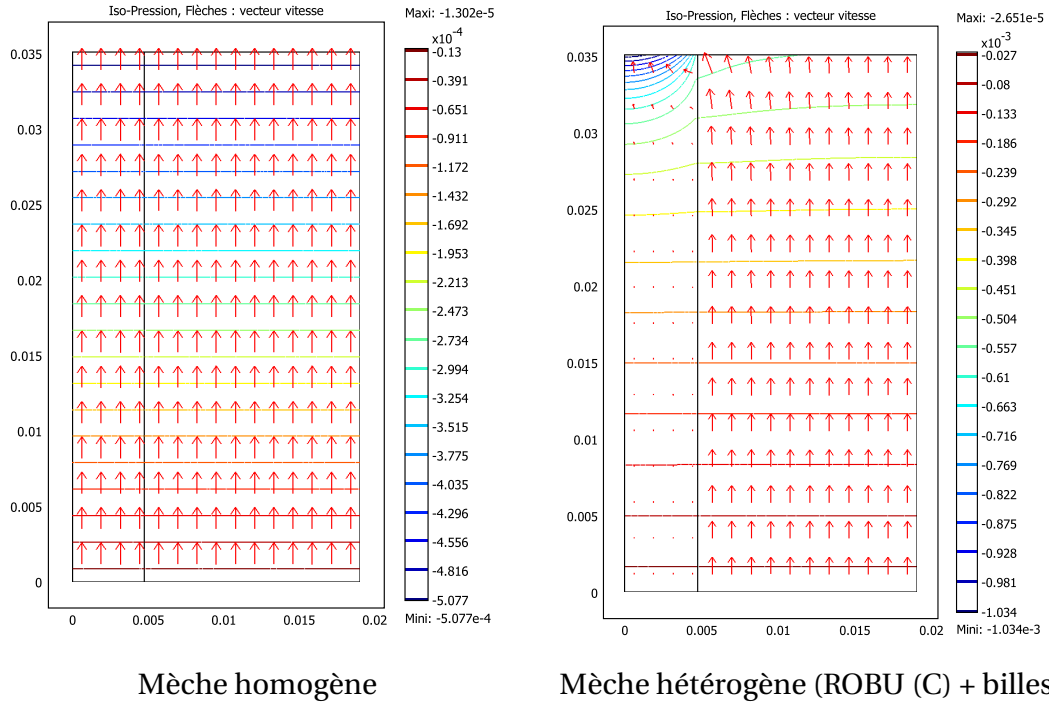


FIGURE 5.3.: Iso-fluctuations de pression et vecteur vitesse pour la configuration expérimentale et une répartition du flux homogène.

La porosité du milieu ne joue aucun rôle sur la répartition des fluctuations de pression ni sur les vitesses de Darcy. Les modifications du champ de \tilde{P} et des vitesses que l'on peut observer entre la mèche homogène et la mèche hétérogène sont donc uniquement la conséquence du contraste de perméabilité entre les deux milieux. Dans le cas de la mèche homogène, on obtient un champ de \tilde{P} variant linéairement avec z et une vitesse uniforme, résultants de la condition de flux d'évaporation constant. A l'opposé, pour la mèche hétérogène, l'amplitude des vitesses diffère fortement d'un milieu à l'autre et le champ de \tilde{P} n'est plus linéaire avec des gradients importants dans la partie haute de la mèche et principalement au niveau du milieu le moins perméable. En effet, à proximité de l'interface le milieu le moins perméable voit sa vitesse de Darcy augmenter pour atteindre la valeur imposée par l'évaporation ce qui génère un écoulement transverse depuis l'empilement de billes vers la mèche de verre fritté. On constate d'ailleurs que la vitesse maximale est localisée à la frontière entre les deux milieux. Cet écoulement transverse va donc avoir un impact sur le transport du sel, et ce en favorisant l'advection vers la mèche ROBU. Afin d'observer

ver cela, nous avons tracé les profils de concentration à l'interface au moment où C_{sat} est atteinte dans chaque mèche. Ces profils sont donnés dans la figure 5.4.

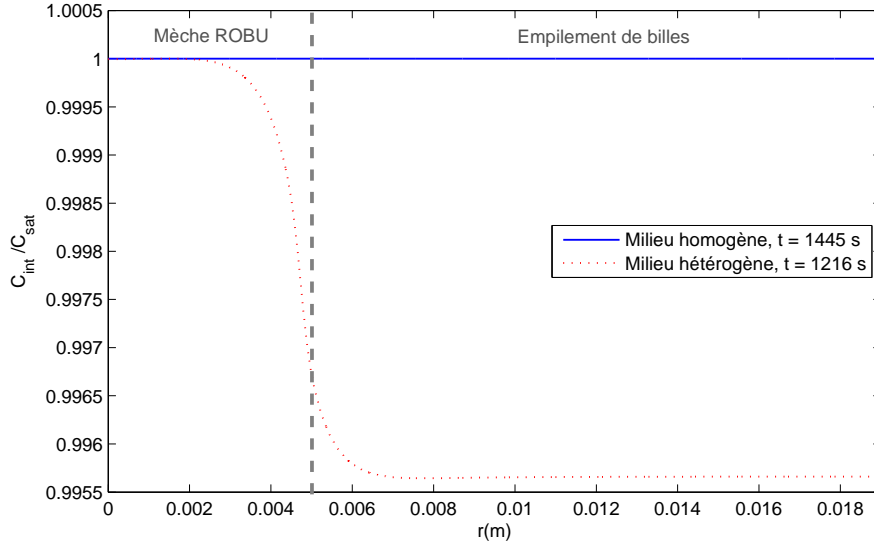


FIGURE 5.4.: *Profils de concentration à l'interface à la première cristallisation dans les conditions expérimentales.*

Dans le cas du milieu homogène, la concentration à l'interface est constante, résultat attendu car le champ de vitesse est uniforme. Le profil de concentration à la surface de la mèche hétérogène indique une sur-concentration à la surface du verre fritté. Par ailleurs, on constate que le temps de cristallisation est plus court que pour la mèche homogène. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. L'écoulement transverse semble donc favoriser le transport du sel vers le milieu le moins perméable et le moins poreux.

Ces expériences et les simulations correspondantes rendent bien compte du phénomène de cristallisation sélective pour des milieux hétérogènes. Dans le cas du transport du sel, les différences de porosité et de perméabilité entre les milieux vont donc avoir une influence sur la répartition de la concentration dans la mèche. La configuration expérimentale ne nous permet pas de distinguer le rôle respectif de chacun des paramètres. Par conséquent, aux vues de ces résultats, il est intéressant de réaliser une étude paramétrique numérique pour analyser l'influence de r_K et de r_p sur l'écoulement et le transport du sel. Dans une première série de simulations, r_p est fixé à 1 et r_K varie de 0.01 à 100. Dans une seconde série de simulations, r_p varie de 0.5 à 2 pour r_K fixé à 1.

5.1 INFLUENCE DU CONTRASTE DE PERMÉABILITÉ SUR LA CRISTALLISATION

Nous souhaitons mettre en évidence le rôle du contraste de perméabilité sur l'écoulement et sur le transport du sel dans la zone proche de l'interface. La porosité est supposée identique dans les deux milieux, et la répartition du flux d'évaporation est toujours uniforme. La valeur du flux a été fixée de façon à ce que le nombre de Péclet global dans la mèche soit égal à 1. Le contraste des perméabilités varie de 0.01 (milieu central le plus perméable) à 100 (milieu extérieur le plus perméable). Nous nous intéressons aux fluctuations de pression et à la vitesse de filtration, ainsi qu'à la concentration à l'interface.

Les résultats de la simulation précédente ont montré qu'un écoulement transverse prenait place du milieu le plus perméable vers le milieu le moins perméable. Nous nous attendons donc à retrouver ces résultats quelque soit la position du milieu le moins perméable. La figure 5.6 regroupe les champs de fluctuation de pression et des vitesses pour différents r_K . Les vitesses sont représentées sous forme de vecteurs.

Ces différents graphes illustrent tous la présence d'un écoulement transverse qui prend place du milieu le plus perméable vers le milieu le moins perméable, et ce quelque soient leur positionnement. On observe tout de même des gradients de pression moins importants lorsque le milieu le moins perméable se situe sur la périphérie de la mèche.

L'influence du contraste de perméabilité se retrouve sur la répartition de la concentration. Sur la figure 5.5, les profils de concentration à l'interface ont été tracés au moment de la première cristallisation.

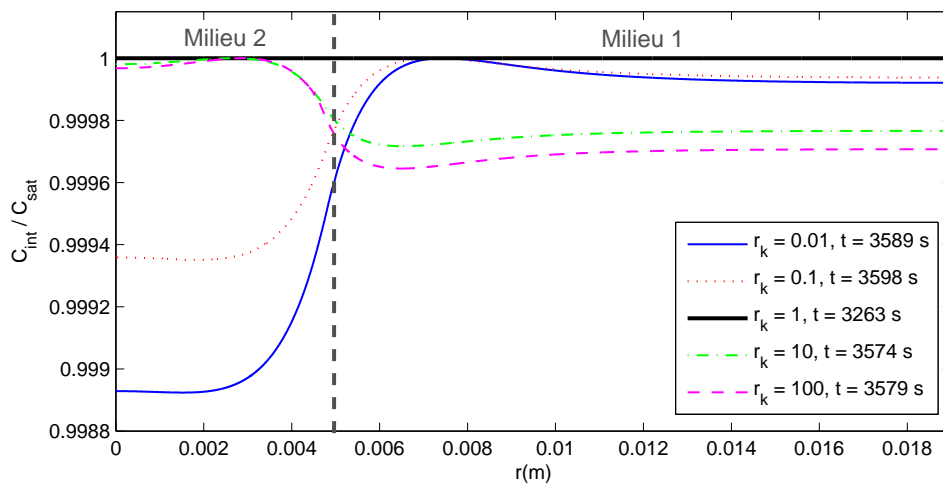


FIGURE 5.5.: *Profils de concentration à l'interface à la cristallisation, et pour différents contrastes de perméabilité.*

5.1 INFLUENCE DU CONTRASTE DE PERMÉABILITÉ SUR LA CRISTALLISATION

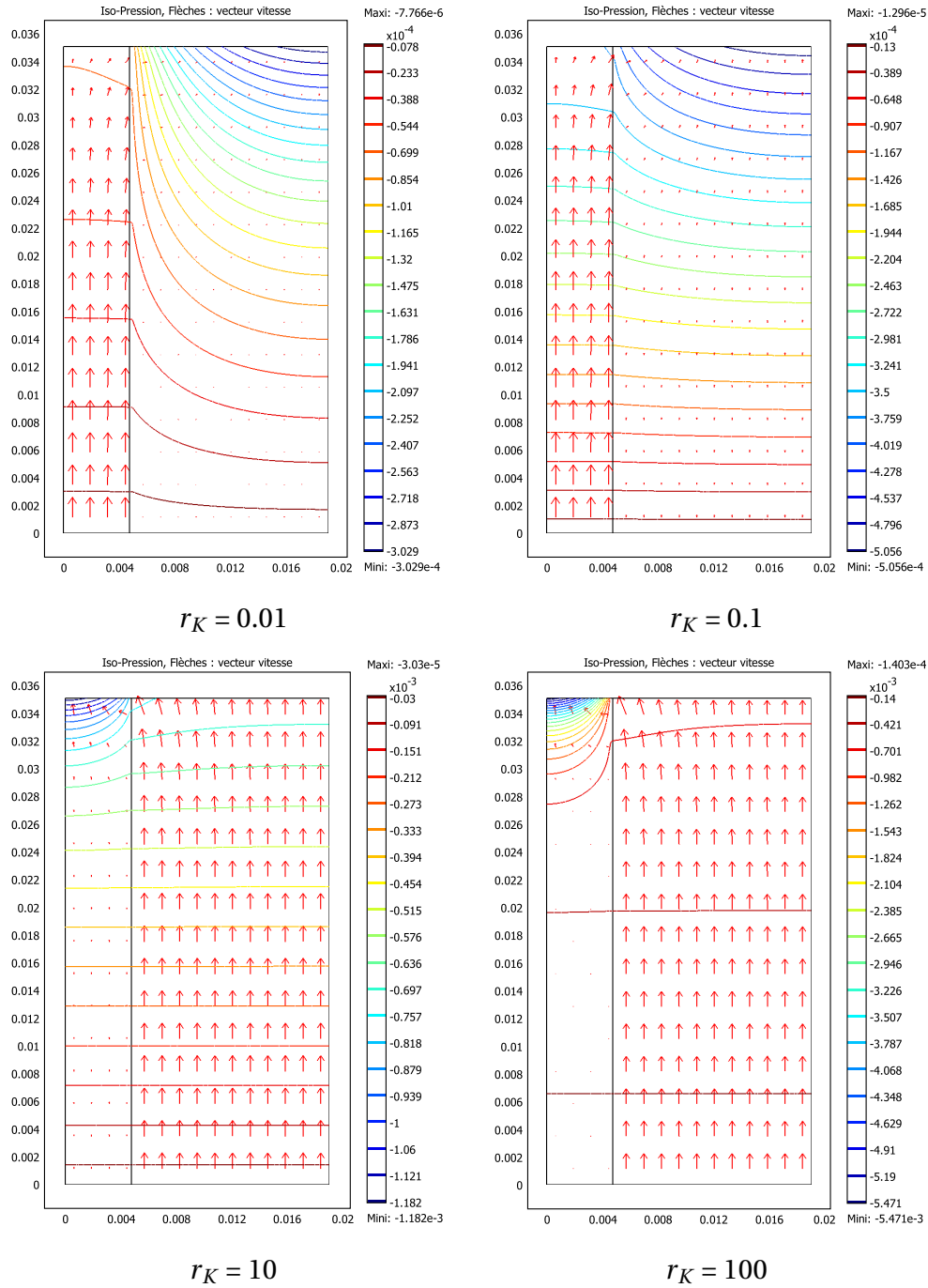


FIGURE 5.6.: Iso-fluctuations de pression et vecteur vitesse pour différentes valeurs du contraste de perméabilité et une répartition du flux homogène.

Deux résultats intéressants peuvent être extraits de ces graphes. D'une part, on observe bien l'influence de l'écoulement transverse sur la concentration à l'interface. Cette dernière est toujours plus faible dans le milieu le plus perméable. Si on s'intéresse aux variations de la concentration dans les deux milieux ($C_{max,1} - C_{max,2}$), on constate qu'elles sont plus importantes lorsque r_K est inférieur à 1. Cela rejoint l'idée que le milieu central étant de taille plus réduite que le milieu extérieur, l'ap-

port en sel induit par l'écoulement radial va générer une perte de sel plus importante dans le milieu central que pour la situation inverse. On constate que le maximum de concentration est toujours situé au voisinage de la frontière entre les deux milieux dans le milieu le moins perméable, en raison de l'écoulement transverse. Par ailleurs, les profils de concentration obtenus indiquent que les variations de concentration à l'interface sont relativement faibles, de l'ordre de 1/1000. Ces variations ne permettent donc pas d'expliquer pourquoi la cristallisation se fait de manière sélective lorsque le milieu est hétérogène.

Le second résultat porte sur le temps de première cristallisation. Ces simulations donnent un temps de cristallisation quasi-constant pour les différents r_k . Le contraste de perméabilité entre les deux milieux ne permet donc pas d'expliquer la cristallisation plus rapide que nous avons observé dans la mèche hétérogène, ce qui semble indiquer que le contraste de porosité entre les milieux en serait la cause.

5.2 INFLUENCE DU CONTRASTE DE POROSITÉ SUR LA CRISTALLISATION

La porosité des milieux ne joue aucun rôle sur les champs de fluctuation de pression et de vitesse de filtration. Elle influence uniquement le transport du sel en affectant le terme d'accumulation et le terme de diffusion, comme nous l'indique l'équation macroscopique du transport du sel :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V} C) - \nabla \cdot (\epsilon D_{s,eff} \nabla C) = 0 \quad (5.2)$$

où \vec{V} est la vitesse de Darcy. Les nombres de Péclet globaux que l'on peut associer à chaque milieu sont définis par :

$$Pe_i = \frac{V_i H_m}{\epsilon_i^{1.4} D_s} \quad (5.3)$$

où H_m est la hauteur de la mèche.

Pour $\epsilon_2 < \epsilon_1$, on a $Pe_2 > Pe_1$. Dans ces conditions, l'advection dans le milieu 2 est plus importante que dans le milieu 1, induisant une cristallisation préférentielle dans le milieu 2, qui est le moins poreux. Pour vérifier cela, des simulations sont réalisées pour $r_K = 1$, avec r_e variant de 0.5 à 2. La porosité du milieu extérieur est fixée à 0.3. Les profils de concentration à l'interface sont superposés sur le graphe de la figure 5.7 pour $r_e \leq 1$ et sur la figure 5.8 pour $r_e \geq 1$. Tous les profils sont tracés lorsque la concentration atteint la saturation.

$r_e \leq 1$ signifie que la porosité du milieu central est plus grande que le milieu extérieur. Les courbes du graphe de la figure 5.7 indiquent que dans ces conditions, la concentration en sel est plus faible dans le milieu central, le plus poreux des deux. On observe aussi que les variations de concentration diminuent lorsque le contraste de porosité tend vers 1, résultat attendu car on tend alors vers un milieu homogène

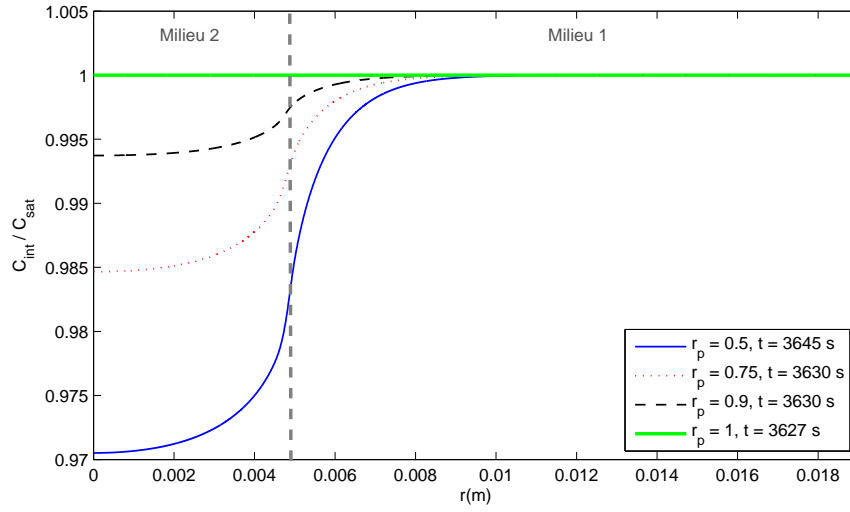


FIGURE 5.7.: *Profils de concentration à l'interface au début de la cristallisation pour $r_e \leq 1$ et $r_K = 1$.*

donnant une concentration constante à l'interface. De plus, les temps de cristallisation sont sensiblement les mêmes.

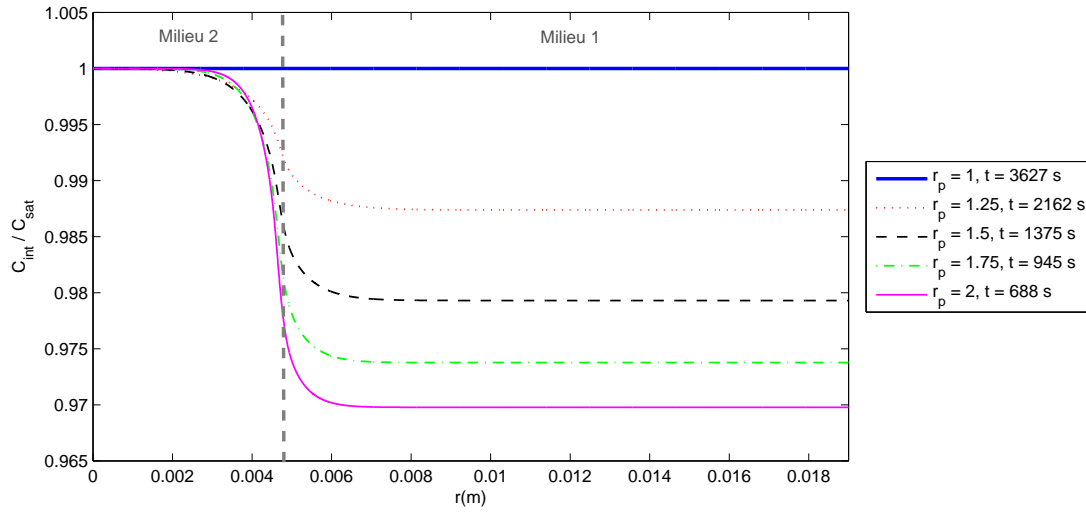


FIGURE 5.8.: *Profils de concentration à l'interface au début de la cristallisation pour $r_e \geq 1$ et $r_K = 1$.*

A l'inverse lorsque $r_e \geq 1$, la concentration devient maximale dans le milieu central et les variations de concentration augmentent avec le contraste de porosité. On constate que les temps de cristallisation diminuent fortement lorsque r_e augmente.

Ces résultats confirment donc le fait que la cristallisation prend place préférentiellement dans le milieu le moins poreux, le nombre de Péclet global y étant supérieur. De plus, le temps de cristallisation est imposé par la porosité du milieu le

moins poreux. En effet, pour l'ensemble de ces simulations nous avons fixé la porosité du milieu 1. Ainsi pour $r_e \leq 1$, la porosité du milieu 1 est la porosité minimale qui reste donc constante, expliquant pourquoi les temps de cristallisation sont quasi-constants. Tandis que pour $r_e \geq 1$, la porosité du milieu 2 devient la porosité minimale. Cette dernière diminue avec r_e qui augmente, induisant des Pe de plus en plus grands et donc une cristallisation plus rapide.

5.3 INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA FRACTION DE VIDE À PROXIMITÉ DE LA PAROI

Plusieurs études ont démontré la présence de fluctuations de "porosité" dans un milieu non-consolidé à proximité des frontières de ce milieu. On citera notamment les travaux de Benenati et Brosilow et ceux de Ridgway et Tarbuck [75]. La fraction de vide à proximité de la paroi du cylindre varie de 0.9 à 0.2 avant de se stabiliser lorsque l'on s'éloigne de 4 à 5 sphères de la paroi (voir la figure 5.9).

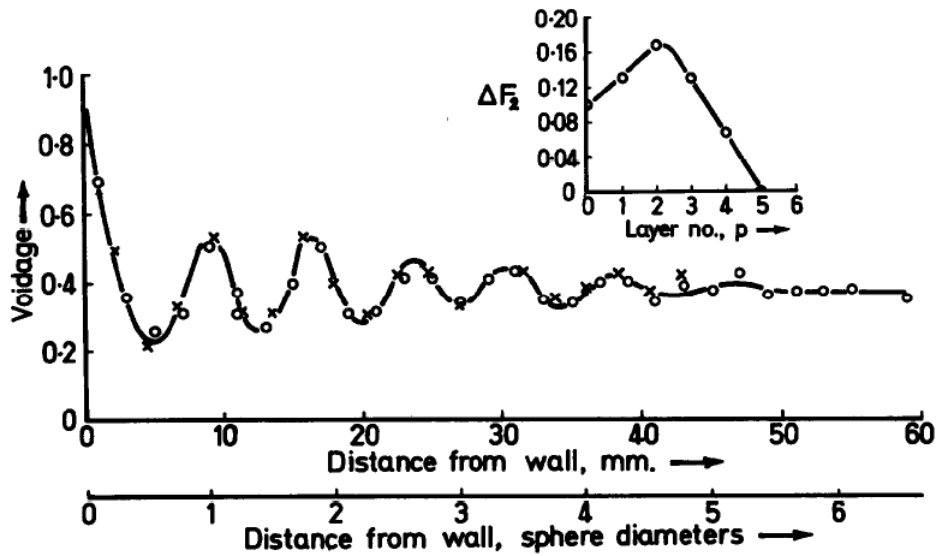


FIGURE 5.9.: Evolution de la fraction de vide à proximité de la paroi dans un empilement de sphères contenu dans un cylindre. Figure extraite de l'article [75].

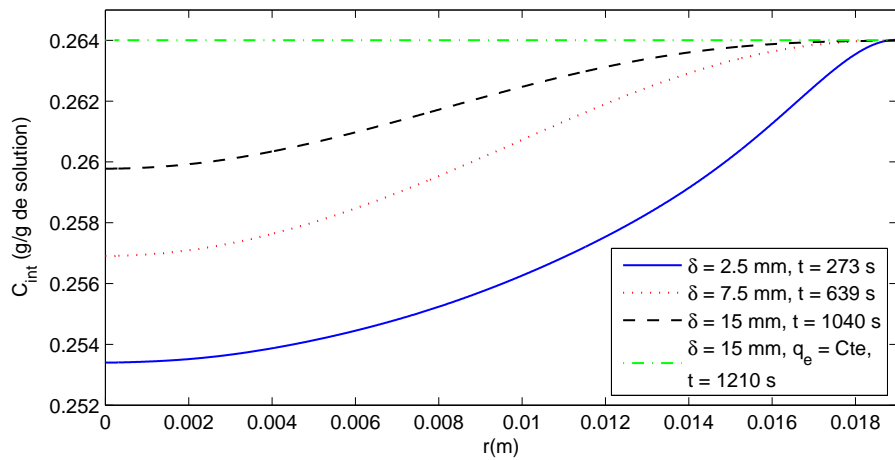
Dans son article [105], Vafai approche cette évolution de la fraction de vide par une courbe lissée, donnée par la relation suivante :

$$\epsilon(y) = \epsilon_0 \left(1 + a e^{b \frac{y}{d_b}} \right) \quad (5.4)$$

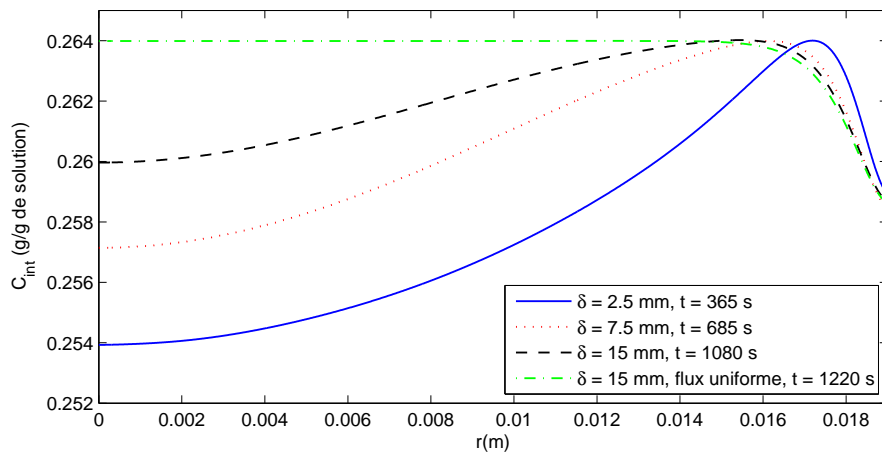
où ϵ_0 est la porosité de l'empilement, y la distance à la paroi, a et b sont des constantes qui valent respectivement 0.98 et -2. Vafai illustre aussi l'influence de cette variation de "porosité" sur l'écoulement à proximité de la paroi. Le fait que les sphères soient plus espacées à proximité de la paroi favorise l'écoulement. Les vitesses sont

plus importantes dans cette zone, générant un effet de "channeling". Aux vues des résultats de la section précédente, on peut donc supposer que cela va aussi impacter le transport du sel dans notre empilement.

L'ensemble des simulations que nous avons réalisé précédemment ne tient pas compte de cette variation de la fraction de vide. Il peut être intéressant d'étudier ici son influence en utilisant notamment les simulations avec le modèle continu pour des mèches homogènes. De nouvelles simulations sont réalisées pour les quatre cas : $\delta = 2.5, 7.5$ et 15 mm avec une répartition de flux non-uniforme et $\delta = 15$ mm avec un flux constant. Les profils de concentration à l'interface à t_{crist} sont superposés dans la figure 5.10, où nous redonnons aussi les résultats dans le cas d'une porosité uniforme.



Sans porosité variable à la paroi



Porosité variable à la paroi

FIGURE 5.10.: *Profils de concentration à l'interface obtenus pour des simulations avec le modèle continu 2D avec porosité variable à la paroi.*

On observe que les profils de concentration à l'interface avec porosité variable diffèrent de ceux où l'on avait supposé une porosité uniforme dans la mèche. Les

maximums de concentration sont décalés vers l'intérieur de la mèche. Ainsi malgré une évaporation plus intense en périphérie, la variation de porosité dans la zone de proche paroi y réduit le transport du sel. On constate que la position du maximum varie en fonction du ciel imposé. Elle se décale vers le centre de la mèche lorsque le ciel augmente car l'hétérogénéité du flux d'évaporation à l'interface devient moins importante et n'arrive pas à compenser l'effet de la variation de porosité. Dans le cas d'une répartition de flux uniforme, la concentration n'est plus constante à l'interface. Elle diminue fortement au voisinage de la paroi, générant une zone de non-cristallisation.

En ce qui concerne les temps de première cristallisation, on constate que la variation de porosité à la paroi ne les modifie pas ou faiblement, excepté pour $\delta = 2.5$ mm. Pour ce ciel, t_{crist} est plus long que pour la mèche avec une porosité uniforme. Ce résultat est la conséquence des fortes variations de flux dans la zone de proche paroi. Pour une porosité constante, t_{crist} dépend principalement de la valeur du flux maximal. Or dans le cas avec la porosité variable, le transport du sel est ralenti dans la zone où le flux d'évaporation est maximal ce qui a pour conséquence de retarder la cristallisation et de décaler sa localisation. Lorsque le ciel augmente, les variations de flux sont plus faibles le long de l'interface limitant l'impact de la variation de porosité.

Ces résultats montrent que la variation de porosité de l'empilement de billes à la paroi semble avoir un impact important sur la localisation de la première cristallisation. Quelque soit la répartition du flux à l'interface, uniforme ou variable, la zone de cristallisation s'éloigne de la paroi. Or expérimentalement, cet effet ne semble pas être important. Les photographies de la surface de la mèche n'indiquent pas de zone d'exclusion dans la région de proche paroi. L'hétérogénéité du milieu semble donc limiter l'impact de la variation de porosité. Pour confirmer cette idée, le code réseau pourrait être amélioré afin d'imposer une porosité plus importante dans les pores périphériques, une perspective supplémentaire à ce travail.

5.4 CONCLUSION

Cette expérience et les résultats des simulations numériques nous ont permis d'illustrer l'influence de l'hétérogénéité à grande échelle d'un milieu poreux sur la cristallisation. Nous avons caractérisé l'hétérogénéité du milieu par un contraste de perméabilité et un contraste de porosité. L'impact de ces deux grandeurs a été analysé à l'aide d'études paramétriques numériques. Ces dernières ont mis en évidence, l'influence majeure du contraste de porosité sur la localisation de la cristallisation et sur le temps de première cristallisation. A l'inverse, le contraste de perméabilité joue faiblement sur la localisation des efflorescences, et n'a aucun impact sur le temps de cristallisation.

La cristallisation prend place préférentiellement dans le milieu le moins poreux, l'advection y étant favorisée (nombre de Péclet global supérieur à celui du milieu le plus poreux). Le contraste de perméabilité induit un écoulement transverse depuis le milieu le plus perméable vers le milieu le moins perméable, engendrant un apport de sel vers la surface du milieu le moins perméable.

Dans le cas de notre expérience, nous avons un milieu central ayant une perméabilité et une porosité plus faible que le milieu extérieur, favorisant la formation rapide d'efflorescences au centre de la mèche, ce qui a été corroboré expérimentalement et numériquement.

Les variations du temps de première cristallisation avec la porosité pourrait être un autre élément pouvant expliquer le décalage temporel existant entre les temps de cristallisation expérimentaux et numériques. Lors des calculs précédents, la porosité de l'empilement de billes a été fixée à 0.363, alors que nous avons vu qu'elle peut avoir des valeurs supérieures si l'empilement n'est pas suffisamment tassé. Cette différence de porosité modifierait le transport du sel en le ralentissant. Les temps de cristallisation numériques deviendraient plus longs. Ces résultats nous montrent la nécessité de bien caractériser le milieu avant toute simulation numérique.

NOMENCLATURE

Symboles romains

C	Concentration dans la mèche, (g/g de solution)
D_s	Coefficient de diffusion du sel dans l'eau, ($m^2.s^{-1}$)
$D_{s,eff}$	Coefficient de diffusion effectif du sel dans le réseau, ($m^2.s^{-1}$)
d_b	Diamètre de bille, (m)
H_m	Hauteur de la mèche, (m)
K	Perméabilité du milieu, (m^2)
\bar{P}	Fluctuations de pression dues à l'évaporation, $(-)$
Pe	Nombre de Péclet global, $(-)$
r	Coordonnée spatiale, (m)
r_K	Contraste des perméabilités, $(-)$
r_ϵ	Contraste des porosités, $(-)$
t	Temps, (s)
\vec{V}	Vitesse de Darcy, ($m.s^{-1}$)
y	Distance à la paroi, (m)
z	Coordonnée radiale, (m)

Symboles grecs

ϵ	Porosité du milieu, $(-)$
δ	Hauteur du ciel, (m)

Indices

0	initial,
1	milieu extérieur,
2	milieu intérieur,
<i>crist</i>	cristallisation,
<i>eff</i>	effectif,
<i>int</i>	interface,
<i>max</i>	maximal,
<i>sat</i>	saturation.

Lire
la seconde partie
de la thèse